Ein Beitrag zur Mechanik der Gase.

Von **Gustav Schmidt**,
Docent des Maschinenbaues an der k. k. Montan-Lehranstalt in Przibram.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Mai 1859.)

Die nachfolgenden Zeilen enthalten die physikalische Grundlage einer, von dem Verfasser bereits vollständig ausgearbeiteten und numerisch geprüften, neuen Theorie der Dampfmaschinen, insoweit diese Grundlage nicht in bereits bekannten, sondern erst durch diese Arbeit aufgefundenen neuen Beziehungen und Gesetzen besteht.

I. Bezeichnungen.

Wir beginnen mit der Vorführung der hier gebrauchten Bezeichnungen.

Bei den Gasen kommen zwei Gruppen von Elementen in Betracht:

A. Solche Elemente, welche den zeitweiligen Zustand des Gases charakterisiren, als: Temperatur, Spannung, specifisches Gewicht und specifisches Volumen.

B. Solche, welche das Gas als einen Körper von bestimmten, unveränderlichen, physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiren, als: die relative Dichte, die beiden Wärmecapacitäten, die chemische Formel.

Zur Gruppe *A* gehört:

1. Die Spannung, Pressung, Expansivkraft oder der Druck p per Quadratmeter, ausgedrückt in Kilogrammen. In jenen Formeln, in welchen die Spannung in Atmosphären ausgedrückt verstanden ist, wurde 1 Atmosphäre äqual mit 10334 Kil., entsprechend dem Normalbarometerstande von 760^{mm} angenommen. Die häufig vorkom-

mende Zahl 10334, nämlich der atmosphärische Druck per Quadratmeter, ist Kürze halber mit $\mathfrak{A}$ bezeichnet:

$$\mathfrak{A} = 10334$$
$$\log \mathfrak{A} = 4{\cdot}01427. \tag{1}$$

2. Das specifische Gewicht σ, worunter hier immer das in Kilogrammen ausgedrückte Gewicht von einem Kubikmeter verstanden wird. Derselbe ändert sich also mit der Temperatur und Spannung.

3. Das specifische Volumen v, oder das in Kubikmetern ausgedrückte Volumen von einem Kilogramm. Es ist der reciproke Werth von σ:

$$v = \frac{1}{\sigma}. \tag{2}$$

4. Die Temparatur t nach Graden Celsius. Der Ausdehnungs-Coëfficient α wird für alle Gase und Dämpfe (wir machen zwischen beiden keinen Unterschied) als gleich angenommen und zwar:

$$\alpha = 0{\cdot}003665 = \frac{1}{272{\cdot}85}.$$
$$\log \frac{1}{\alpha} = 2{\cdot}43593. \tag{3}$$

Nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze, das wir Kürze halber in der Folge als das G. L. M. Gesetz bezeichnen, ist bekanntlich

$$pv = \frac{p}{\sigma} = C(1 + \alpha t), \tag{4}$$

worin C eine für jedes Gas andere eigenthümliche Constante bezeichnet, deren Werth z. B. für atmosphärische Luft = 7991 ist.

Man kann jedoch auch das als Factor heraus gehobene α in C einbezogen denken, und hat sonach das G. L. M. Gesetz in der Form

$$pv = \frac{p}{\sigma} = C\left(\frac{1}{\alpha} + t\right). \tag{5}$$

Den Werth
$$\frac{1}{\alpha} + t = 272{\cdot}85 + t = T \tag{6}$$

nennen wir mit Clausius (Pogg. Ann. Band 79, S. 377) und Ferdinand Redtenbacher's Dynamidensystem [1]) (Seite 60) die

[1]) „Das Dynamidensystem. Grundzüge einer mechanischen Physik von Ferdinand Redtenbacher, grossherz. bad. Hofrath, Director der polyt. Schule zu Carlsruhe und Professor des Maschinenbaues." Mannheim 1857.

absolute oder rationelle Temperatur. Dieselbe hat als Nullpunkt den Grad — 272·85 des Cels. Thermometers, und es ist nach (5)

$$pv = \frac{p}{\sigma} = CT. \tag{7}$$

Ist σ_0 das specifische Gewicht bei 0° Cels. also bei $T = \frac{1}{a}$, und bei einer Atmosphäre Spannung, also bei $p = \mathfrak{A}$, so ist auch

$$C = \frac{p}{T\sigma} = \frac{\mathfrak{A}}{\frac{1}{a}\sigma_0} = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0}, \tag{8}$$

mithin

$$\frac{pv}{T} = C = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0}. \tag{9}$$

Zur Gruppe *B* gehört:

1. Die relative Dichte δ, nämlich das Verhältniss des Gewichtes eines bestimmten Volumens des Gases zu dem Gewichte des gleichen Volumens atmosphärischer Luft von gleicher Spannung und gleicher Temperatur, kurz gesagt also die Dichte des Gases für Luft = 1.

Diese relative Dichte wird als eine von Spannung und Temperatur unabhängige für jedes Gas eigenthümliche Constante angesehen. (Siehe die beiliegende Tabelle Rubrik δ.)

2. Die beiden Wärmecapacitäten. Von diesen bezeichnen wir die kleinere, nämlich jene bei constantem Volumen, besser die wahre specifische Wärme (Rankine) oder die rationelle Wärmecapacität (Redtenbacher) genannt, mit $\mathfrak{C}$, hingegen die grössere, nämlich jene bei constantem Druck mit $\mathfrak{C}'$; wir sehen dieselben für jedes Gas als unabhängig von Temperatur und Spannung an (Regnault). Das mithin ebenfalls constante (jedoch für verschiedene Gase auch verschiedene) Verhältniss $\frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}} > 1$ bezeichnen wir nach Weisbach mit $\varkappa$.

3. Die chemische Formel nach der von Gerhardt aufgestellten Volumentheorie, welche wir uns, der mathematischen Durchführung halber, hier auch auf alle einfache Gase auszudehnen erlauben.

Von der Formel NH_3 des Ammoniaks ausgehend, werden wir daher nicht nur:

Wasserdampf $= H_2 O_2$ statt HO,
Kohlensäuregas $= C_2 O_4$ „ CO_2

u. s. w. schreiben, sondern auch

Wasserstoffgas . . . . . = H_2
Stickstoffgas . . . . . = N_2
Chlorgas . . . . . = Cl_2
Jodgas . . . . . = J_2
Bromgas . . . . . = Br_2
Quecksilbergas . . . . . = Hg_2
Sauerstoffgas . . . . . = O_4
Phosphorgas . . . . . = P_4
Arsengas . . . . . = As_4
Kohlengas . . . . . = C_4
Siliciumgas . . . . . = Si_4
Schwefelgas . . . . . = S_{12}

damit sämmtliche, durch die Formeln ausgedrückte Äquivalentgewichte der Körper in Gasform demselben Volumen entsprechen, welches bei gleicher Spannung und gleicher Temperatur die 17 Gewichtstheile des NH_3 einnehmen.

Wir sind dann zwar gezwungen, einige wenige Körper mit halben Äquivalenten zu schreiben, wie z. B. Phosphorchlorid = $\frac{1}{2}(PCl_5)$, allein es würde die Übersicht erschweren, wenn man dieser wenigen Körper halber alle übrigen Formeln verdoppeln würde. Das so ausgedrückte Äquivalentgewicht, nämlich für Wasserstoff = H_2 = 2, bezeichnen wir mit q.

4. Die Boedeker'sche Zahl s, welche unmittelbar aus der Formel abzulesen ist.

Dieselbe scheint mit der Anzahl der Atome in einem Molecul in Zusammenhang zu stehen und füllt, wenigstens provisorisch, eine wesentliche Lücke in der Darstellung der Gesetze der Gase aus. Diese Zahl s wird, insofern es sich um zusammengesetzte, nicht aber um einfache Gase handelt, zu Folge Prof. Dr. C. Boedeker's Broschüre: „die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit, und der specifischen Wärme der Gase" Göttingen 1857 — in folgender Weise bestimmt:

Man schreibt die Formel des Gases nach der Volumentheorie und addirt die Anzahl der in dieser Formel erscheinenden Äquivalente unter folgenden Modificationen:

Jedes Äquivalent

$H = 1$, $O = 8$, $C = 6$, $S = 16$
$Si = 14{\cdot}2$, $Ti = 25$, $Sn = 58$

wird einfach gezählt, jedes Äquivalent

$$N = 14,\quad P = 31,\quad As = 75$$

(wahrscheinlich auch *Sl.*) doppelt, jedes Äquivalent $Cl = 35{\cdot}5$, $Br = 80$, $J = 127{\cdot}1$ (wahrscheinlich auch *Fl*) dreifach, endlich jedes Äquivalent $Cy = C_2N$ gemäss seiner Bestandtheile vierfach in die Summe einbezogen.

Warum nicht alle Äquivalente für nur 1 Atom mitzählen ist vorläufig unbekannt. Dessgleichen ist unbekannt, warum, wie sich zeigen wird, diese Regel ausschliesslich nur für zusammengesetzte Gase gilt. Für alle einfachen Gase, so wie bei der atmosphärischen Luft, hat man sich $s = 4$ zu denken, unbekümmert um die Formel, die man dem einfachen Gas beilegen muss, um sein Äquivalentgewicht in Übereinstimmung mit der Volumtheorie zu bringen.

Für zusammengesetzte Gase ist $s = 4$ oder grösser als 4 z. B. bei Terpentinöl $= 36$.

Nach diesen Voraussetzungen können wir nun zur Aufzählung derjenigen Gesetze der Gase schreiten, an welche wir anknüpfen müssen, um die neuen Beziehungen darstellen zu können.

2. Das G. L. M. Gesetz und das natürliche Thermometer.

Hat eine Gasmenge vom Gewichte G Kil. die Spannung p und die absolute Temperatur T, so kann ihr Volumen V nach der G. L. M. Formel (7) berechnet werden, wenn man die Constante C für dieses Gas kennt. Es ist dann

$$V = Gv = CG\frac{T}{p}.$$

Wird dieselbe Gasmenge bei gleicher Spannung auf die absolute Temperatur T' gebracht, so ist ebenso

$$V' = CG \cdot \frac{T'}{p}$$

also

$$\frac{V}{V'} = \frac{T}{T'} \qquad (10)$$

durch welche Gleichung der bekannte Satz ausgedrückt ist: Die Volumen verhalten sich bei gleicher Spannung wie die absoluten Temperaturen.

Das Volumem bei 100° C. oder bei $T = 372{\cdot}85$, verhält sich also zum Volumen bei 0° C. oder bei $T' = 272{\cdot}85$ wie $\frac{372{\cdot}85}{272{\cdot}85}$.

Sucht man die Näherungsbrüche dieses Bruches, so findet man dieselben:

$$\frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{11}{8}, \frac{15}{11}, \frac{41}{30}, \frac{189}{119}, \frac{824}{603}, \frac{2733}{2000} = 1{\cdot}3665.$$

Bleibt man bei $\frac{41}{30} = \frac{410}{300} = 1{\cdot}3667$ stehen, so ergibt sich, dass das natürliche Thermometer eigentlich ein 110theiliges wäre, bei welchem der Gefrierpunkt mit 300°, der Siedepunkt mit 410° bezeichnet ist. Die Volumen wären dann den natürlichen Temperaturen proportional und der Ausdehnungs-Coëfficient für 1° des natürlichen Thermometers wäre eine runde Zahl $= \frac{1}{300}$. Die natürliche Temperatur $\mathfrak{T}$ stünde mit unserer jetzigen absoluten Temperatur T in der Beziehung $\mathfrak{T} = 1{\cdot}1\ T$.

3. Das Grundgesetz der Volumentheorie und das Äquivalentgewicht der atmosphärischen Luft.

Nach Boedeker's oben bezeichneter Broschüre beträgt das Volumen von einem Decigramm Wasserstoff bei 0° C. und atmosphärischer Spannung

$$m = 1119{\cdot}05 \text{ Cub. Centim.},$$

mithin das constante Volumen aller zusammengesetzten Gase bei 0° und 1 Atm. für je ein Äquivalent (die Zahl q als Decigramm aufgefasst),

$$2m = 2238{\cdot}1 \text{ Cub. Centim.}$$

Für unsere Rechnungen ist es aber bequemer, wenn wir das Äquivalentgewicht q nicht als Decigramm, sondern als Kilogramm auffassen; dann ist jenes constante Äquivalentvolumen irgend eines zusammengesetzten Gases bei 0° und 1 Atm. = 22·381 Kubikmeter.

Ist somit σ_0 das specifische Gewicht des Gases bei 0° und 1 Atm. Spannung, so hat man die Relation

$$q = 22{\cdot}381\sigma_0 \qquad (11)$$
$$(\log. = 1{\cdot}34988).$$

Da nach Regnault das Gewicht von 1 Kubikmeter atm. Luft bei 0° und 1 Atm. 1·293187 Kil. beträgt, so ist auch

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= 1\cdot 293187\,\delta \\ (\log &= 0\cdot 11166), \end{aligned} \tag{12}$$

welcher Werth in (11) substituirt die Beziehungen liefert:

$$\begin{aligned} q &= 28\cdot\ 9428\,\delta \\ (\log &= \ 1\cdot 46154) \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \delta &= \ 0\cdot 034551\,q \\ (\log &= \ 8\cdot 53846). \end{aligned} \tag{14}$$

Nach dieser Formel (14) wurde in der beiliegenden Tabelle die relative Dichte δ der Gase aus ihrem Äquivalentgewichte berechnet, und man entnimmt aus der vortrefflichen Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die, keineswegs ihrem Wesen, sondern nur dem numerischen Werthe nach neue, aus den Regnault'schen Zahlen abgeleitete Beziehung (14) als ganz feststehend angenommen werden darf. Die Tabelle enthält übrigens hauptsächlich nur solche Körper, deren specifische Wärme bekannt ist. Aus der consequent festgehaltenen Gleichung (13) ergibt sich für $\delta = 1$ das Äquivalentgewicht der atmosphärischen Luft

$$q = 28\cdot 9428, \tag{15}$$

das will sagen: Die Luft verhält sich in mechanisch physikalischer Beziehung gerade so, als ob sie eine chemische Verbindung wäre, welcher die Äquivalentzahl 28·9428 zukömmt.

Dass diese Zahl annähernd $= 28{\cdot}8 = \frac{4}{5}\,.\,36 = \frac{4}{5}\,.\,N_2O$ ist, kann als ein Beweis mehr gelten, dass die atmosphärische Luft nicht als eine chemische Verbindung $= N_2O$ angesehen werden darf.

4. Die Boedeker'sche Regel und eine Alternative hiefür.

Regnault hat zuerst bemerkt, dass das Product aus der specifischen Wärme $\mathfrak{C}'$ bei constantem Druck mit der Dichte δ für Luft $= 1$, also das Product $\mathfrak{C}'\delta$, welches er die relative Wärme nannte, für viele Gase constant sei. Es gibt dieses Product Verhältnisszahlen an für die Wärmemengen, welche gleiche Volumen verschiedener Gase bei der Erhitzung unter constantem Druck benöthigen: Regnault fand z. B. für:

Atmosphärische Luft $\mathfrak{C}'\delta$	= 0·2377
Wasserstoff	0·2356
Sauerstoff	0·2412
Stickstoff	0·2370
Chlorwasserstoff	0·2302
Kohlenoxyd	0·2399
Stickoxyd	0·2406
Im Durchschnitt	0·23746

Bei anderen Gasen weicht aber dieses Product von der für atmosphärische Luft gefundenen und verlässlichsten Zahl 0·2377 bedeutend und in einer von ihm nicht erkannten Weise ab. Boedeker hat diese Abweichung aufgeklärt und durch Vergleichung der Regnault'schen Beobachtungen gefunden, dass, nach unserer Bezeichnungsweise ausgedrückt, die einfache Relation besteht:

$$\frac{\mathfrak{C}'\,\delta}{0\cdot2377} = \frac{s}{4}, \tag{16}$$

d. h., dass die relative Wärme irgend eines zusammengesetzten Gases, jene der atmosphärischen Luft oder des Wasserstoffs = 1 gesetzt, gleich sei dem vierten Theil der Zahl s, welche sich unmittelbar aus dem Anblick der chemischen Formel mittelst der in Nr. 1 unter B 4 angegebenen Regel ergibt.

Statt dieses empirische Gesetz (16) unmittelbar mit der Erfahrung zu vergleichen, können wir es auch vorher mit dem schon feststehenden Gesetze (14) in Verbindung bringen und erhalten:

$$\mathfrak{C}' = 0\cdot059425\,\frac{s}{\delta} = 1\cdot71993\,\frac{s}{q},$$

wofür gesetzt werden kann

$$\mathfrak{C}' = 1\cdot72\,\frac{s}{q} \tag{17}$$
$$(\log = 0\cdot23553)$$
$$\frac{s}{q} = 0\cdot5814\,\mathfrak{C}'$$
$$(\log = 9\cdot76447).$$

Wie schon erwähnt wurde, muss, so weit Versuche vorliegen, für alle einfachen Gase, so wie für atm. Luft die Zahl $s = 4$ gesetzt werden, damit eben die Formel (17) ein mit der Beobachtung harmonirendes Resultat gebe.

Wie weit die Übereinstimmung der aus (17) berechneten specifischen Wärmen mit den von Regnault beobachtenden Werthen derselben erzielt wird, zeigt die beiliegende Tabelle, in welcher die Körper nach dem Werthe der Boedeker'schen Zahl geordnet sind.

Wenn man berücksichtigt, dass die Bestimmung der specifischen Wärme so schwierig ist, dass man früher für Wasserdampf

$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}847$$

fand, während Regnault's Versuche

$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}475$$

ergaben, so wird man gewiss die durchschnittliche Differenz der berechneten und beobachtenden Werthe von $\mathfrak{C}'$ mit $+\ 0{\cdot}0014$ als höchst gering und die Maximaldifferenzen von $+\ 0{\cdot}1220$ beim Elayl und von $-\ 0{\cdot}0928$ beim Wasserdampf um so mehr als zulässig erkennen, als die nächst grössten Differenzen nur mehr $+\ 0{\cdot}0525$ beim Methylen und $-\ 0{\cdot}0508$ beim Terpentinöl betragen.

Wird aber das in die Form (17) gebrachte Boedeker'sche Gesetz hiedurch als erwiesen angesehen, so folgt die specifische Wärme des Wasserdampfes

$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}3822. \tag{18}$$

So befriedigend das Boedeker'sche empirische Gesetz auch erscheinen mag, so darf man es doch noch nicht als feststehend betrachten, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil man ein anderes empirisches Gesetz aufstellen kann, welches sogar noch ein klein wenig bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung gewährt.

Dieses empirische Gesetz lautet:

$$\mathfrak{C}' = \frac{5}{q}\left(1 + \frac{3}{8}z\right). \tag{19}$$

Hierin bedeutet z eine Zahl die mit der Boedeker'schen Zahl s in einem einfachen Zusammenhange steht; es ist nämlich:

$$\begin{aligned} z &= s - 3 \text{ wenn } s < 7 \text{ ist,} \\ z &= s - 4 \quad \text{„} \quad s > 7 \text{ ist.} \end{aligned} \tag{20}$$

Die Formel (19) ist nicht aus der Luft gegriffen; wir werden über die Bedeutung eines jeden der beiden Glieder in Nr. 21 zu sprechen kommen.

Als empirische Formel bedarf es aber gar keiner Erklärung, sondern nur des Nachweises, dass die Formel die Beobachtung mit hinreichender Genauigkeit wiederzugeben vermag. Vergleicht man

die Tabellenwerthe, so ergibt sich eine durchschnittliche Differenz des nach (19) berechneten gegen den beobachteten Werth von $\mathfrak{C}'$ von nur $+ 0{\cdot}0004$ und als Maximaldifferenzen erscheinen:

beim Wasserdampf . . . . . $-0{\cdot}0930$
„ Elayl . . . . . $+0{\cdot}0770$
„ Methylen . . . . . $+0{\cdot}0716$
„ Schwefelwasserstoff . . . . . $-0{\cdot}0401$.

Die specifische Wärme des Wasserdampfes erfolgt nach dieser Formel:

(21) $$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}3820,$$

mithin fast übereinstimmend mit (18).

Da also die Gleichung (19) der Beobachtung mindestens ebenso gut genügt, als die (17), so kann weder die eine noch die andere Anspruch machen ein eigentliches Naturgesetz auszudrücken, sondern es sind dies vorläufig nur empirische Regeln, welche gestatten die Beobachtungen unter Einem Gesichtspunkte zusammenzufassen, welchen Regeln aber, wenigstens vom Verfasser, so viel Gewicht beigelegt wird, dass die specifische Wärme des wichtigsten aller Gase ausser der atmosphärischen Luft, nämlich des Wasserdampfes, nicht mehr nach der Beobachtung $= 0{\cdot}475$, sondern von nun an nach (18) oder (21) $= 0{\cdot}382$ gesetzt werden muss.

5. Das Gesetz über die innere Arbeit.

Dieses Gesetz lautet:

Bei dem Eintritt einer unter dem Einfluss einer äussern Kraft oder unter dem Einfluss der Wärme bewirkten Volumsveränderung eines Gases, wird durch die Änderung der mittleren Entfernung der Gasmolecule weder Arbeit producirt noch consumirt, die innere Arbeit ist gleich Null.

Dieses Gesetz ist nicht von mir aufgestellt, aber man findet es meines Wissens nirgends fest formulirt und in seiner ganzen Wichtigkeit gewürdigt; es werden selbst von Schriftstellern, welche auf dem Boden der mechanischen Theorie der Wärme stehen, die Consequenzen dieses Gesetzes nicht beachtet. Leider können auch die Beweise für die Richtigkeit des obigen Satzes nicht anders als als mangelhaft bezeichnet werden, denn es liegt ein einziger directer und meines Wissens nur allein von Joule ausgeführter, jedenfalls sehr delicater Versuch zur Begründung jenes Satzes vor.

Joule liess nämlich comprimirte Luft in's Vacuum strömen, wobei also keine äussere Arbeit verrichtet wurde, und fand, dass die Luft zwar erkaltete, jedoch nur so lange erkaltet blieb, als Bewegung in derselben stattfand, und alsbald ihre frühere Temperatur annahm, sobald sie in Ruhe gekommen war.

Der blossen Volumsänderung ohne äussere Arbeit entspricht also keine Veränderung der Wärmemenge, indem die gleiche Luftmenge (dem Gewichte nach) bei der gleichen Temperatur auch eben so viel Wärme enthalten muss, als früher in ihr enthalten war. Da aber die Wärme nur als lebendige Kraft aufgefasst wird, und nach dem Principe der Äquivalenz von Arbeit und lebendiger Kraft oder dem Principe der Thätigkeit der Kräfte (Redtenbacher's Principien, Seite 150) die Änderung der lebendigen Kraft gleich der verrichteten Arbeit ist, so ist die innere zur Ortsveränderung der Molecule erforderliche Arbeit = Null.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, dass eine ganz andere Erscheinung eintritt, wenn man den eine Luftmenge in einem Cylinder einschliesenden Kolben rasch zurückzieht. Hierbei wird die Luft beständig, wenn auch mit abnehmender Intensität auf die zurückweichende Kolbenfläche drücken, also Arbeit an dieselbe abgeben, folglich kälter werden, weil sich Wärme in Arbeit umsetzen muss. Und umgekehrt wird beim Hineinschieben des Kolbens der wachsende Gasdruck durch einen gewissen Weg überwunden, also äussere Arbeit consumirt und in Wärme verwandelt, woraus die Erhitzung des Gases durch Compression zu erklären ist.

Der Joule'sche Versuch lässt sich also nicht umkehren, weil wir kein Mittel haben Luft auf kleineres Volumen zu zwingen, ohne auf dieselbe Arbeit zu übertragen.

Mehr Gewicht als dieser eine Versuch, dessen Verlässlichkeit wohl sehr angezweifelt würde, hätte ihn nicht ein solcher Meister ausgeführt, hat der indirecte Beweis der darin liegt, dass Alles, was man auf Grundlage dieses Gesetzes über die innere Arbeit berechnete, wie das Person'sche Gesetz, das Poisson'sche Gesetz, das Weisbach'sche Ausflussgesetz (3. Auflage der Ingenieur-Mechanik) und die hier entwickelte Fundamentalgleichung (118) meiner Theorie der Dampfmaschinen mit der Erfahrung in Einklang steht, wesshalb wir dieses Gesetz nicht nur als wahr anzusehen

gezwungen sind, sondern auch die Folgerung ziehen können, dass der Joule'sche Versuch auch eben so gut mit Wasserdampf gelingen müsse und folglich gesättigter Hochdruckdampf durch das Ausströmen in's Vacuum in Dampf, von gleicher Temperatur aber von grösserem Volumen und geringerer Expansivkraft, mithin in überhitzten Dampf übergehen müsse, während, wie sich später zeigen wird, die Expansion des Dampfes unter Verrichtung äusserer Arbeit mit Condensation verbunden ist. Es wäre sehr wünschenswerth, diesen Ausspruch durch einen mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuch bestätigt zu sehen.

6. Das mechanische Äquivalent der Wärme.

Erst wenn das eben angeführte Gesetz über die innere Arbeit zugegeben wird, hat die bekannte Person'sche Ableitung des sogenannten mechanischen Äquivalentes der Wärme, nämlich der Zahl k, welche angibt, wie viel Kilogramm-Meter Arbeit äquivalent sind mit einer Wärme-Einheit ihre volle Berechtigung und Klarheit, wesshalb wir uns erlauben die Person'sche Betrachtung in etwas allgemeinerer Form wiederzugeben; ohnehin benöthigen wir in Weiterem die dabei erscheinenden Gleichungen.

Wird ein Kilogramm irgend eines Gases bei constantem Druck p um 1° C. erhitzt, wobei sich dasselbe nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze ausdehnt, so sind hiezu $\mathfrak{C}'$ Wärmeeinheiten erforderlich; wird dieselbe Gasmenge bei constantem Volumen um 1° C. erhitzt, so sind nur $\mathfrak{C}$ Wärmeeinheiten erforderlich. Im ersten Falle hat man erwärmt und äussere Arbeit verrichtet durch Überwindung des constanten äusseren Druckes durch einen bestimmten Weg; im letzteren Falle hat man blos erwärmt. Der Unterschied des schliesslichen Volumens bedingt an und für sich keinen Arbeitsunterschied, weil die innere Arbeit, welche bei Veränderung der mittleren Entfernung der Molecule durch die Molecularkräfte producirt wird, nach dem eben angeführten Gesetze = Null ist. Hieraus folgt, dass der Unterschied der verbrauchten Wärme, nämlich $\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}$ Wärmeeinheiten gerade hinreichen musste, um die äussere Arbeit zu verrichten.

Man braucht also nur diese äussere Arbeit zu berechnen und dieselbe $= k\,(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C})$ zu setzen um die Zahl k zu erhalten, nämlich die Anzahl Kilogramm-Meter, welche von einer Wärmeeinheit producirt werden.

Denkt man sich, um die äussere Arbeit zu ermitteln, das Kilogramm Gas vom Volumen v und der Spannung p in einem Cylinder vom Querschnitte F eingeschlossen und durch einen Kolben begrenzt, der, den äussern Luftdruck eingerechnet, mit p Kilogr. pr. Quadrat-Meter, also mit Fp Kilogr. belastet ist, so nimmt es in diesem Cylinder eine Länge in Anspruch $l = \frac{v}{F}$. Geht durch die Erhitzung um einen Grad v in v' über, also l in $l' = \frac{v'}{F}$, so ist die verrichtete äussere Arbeit bei der Belastung Fp

$$A = (l' - l)\, Fp = \left(\frac{v'}{F} - \frac{v}{F}\right) Fp$$

also

$$A = (v' - v)\, p \tag{22}$$

Nach dem G. L. M. Gesetz (7) ist aber

$$pv = CT$$
$$pv' = CT' = C\,(T + 1),$$

folglich

$$A = C. \tag{23}$$

Wir erhalten demnach

$$k\,(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = C$$
$$k = \frac{C}{\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}}. \tag{24}$$

In dieser Gleichung ist C die Constante des G. L. M. Gesetzes, also nach (8)

$$C = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0},$$

mithin

$$k = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0\,(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C})}. \tag{25}$$

Dies ist die von Person gefundene Beziehung zwischen dem mechanischen Äquivalente der Wärme und den beiden Wärmecapacitäten. Die hier gegebene Ableitung lehrt, durch Gleichung (23), dass die Constante C des G. L. M. Gesetzes die Bedeutung einer Arbeit habe, nämlich derjenigen äussern Arbeit, welche ein Kilogramm Gas verrichtet, wenn es unter einem beliebigen constanten Drucke p pr. Quadrat-Meter um 1° C. erwärmt wird.

Für atmosphärische Luft hat man ausser

(26) $$\mathfrak{A}\alpha = 10334 \,.\, 0{\cdot}003665 = 37{\cdot}874$$

noch weiters nach Regnault

(27) $$\sigma_0 = 1{\cdot}293187$$
$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}2377$$

(28) $$\mathfrak{C} = 0{\cdot}1686 = \frac{\mathfrak{C}'}{1{\cdot}41}$$

$$\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = 0{\cdot}0691$$

(29) $$(\log = 8{\cdot}83948),$$

welche Werthe in (25) eingeführt ergeben:

(30) $$k = 423{\cdot}83$$
$$\log k = 2{\cdot}62719$$

oder für gewöhnlich genau genug

(31) $$k = 424 \text{ Kilogramm-Meter.}$$

Dass die entwickelte Arbeitsmenge nur von der angewandten Wärmemenge, nicht aber von der Natur des Gases abhängt, zeigte Dulong (Pogg. Ann. Bd. 16, Seite 199 und 438), und dass die Zahl 424 die richtige sei, zeigen die genauesten aller bisher veranstalteten Versuche, nämlich die Reibungsversuche von Joule (Pogg. Ann. Ergänzungsband IV).

Joule schätzt schliesslich unter Berücksichtigung aller möglichen Arbeits- und Wärme-Verluste das mechanische Äquivalent der Wärme auf 772 Pfund englisch, bezogen auf das Fahrenheit-Thermometer. Auf französisches Mass und Gewicht und auf das Celsius-Thermometer reducirt, erhält man damit

(32) $$k = 772 \,.\, 0{\cdot}30479 \,.\, 1{\cdot}8 = 423{\cdot}54 \text{ Kilom.}$$

in der That wunderbar übereinstimmend mit dem Ergebnisse (30), das wir aus dem in den nächsten Nummern folgenden Gründen als das richtige ansehen.

7. Die constante Differenz der relativen Wärmecapacitäten und der Satz über die äussere Arbeit.

In der Gleichung (25) ist $\mathfrak{A}\alpha$ sowohl als k für alle Gase gleich gross. Hieraus folgt, dass auch für alle Gase das Product

$$\sigma_0 \,(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C})$$

einen absolut constanten Werth haben müsse, sobald nur das Gesetz von der inneren Arbeit, welches der (25) zu Grunde liegt, wirklich für alle Gase gilt.

Wir haben also

$$\sigma_0 (\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = \text{Const.} \tag{33}$$

Auf dieses Ergebniss führen auch die Untersuchungen von Clausius im 79. Bande der Pogg. Annalen. Da aber

$$\sigma_1 \mathfrak{C}' = \gamma_1 \text{ und } \sigma_0 \mathfrak{C} = \gamma$$

die auf die Volumseinheit bezogenen Wärmecapacitäten sind, welche Regnault die relativen Wärmecapacitäten nennt, so drückt Clausius den Satz so aus:

$$\gamma_1 - \gamma = \text{Const.} \tag{34}$$

Man findet für atmosphärische Luft

$$\gamma_1 = 1{\cdot}2932 \,.\, 0{\cdot}2377 = 0{\cdot}30739$$
$$\gamma \;\; = 1{\cdot}2932 \,.\, 0{\cdot}1686 = 0{\cdot}21803$$

folglich allgemein

$$\gamma_1 - \gamma = 0{\cdot}08936. \tag{35}$$

Dieser Satz ist es, der weiter verfolgt zu interessanten Folgerungen führt.

Statt der (33) können wir nämlich wegen (12) auch setzen:

$$\delta (\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = \text{Const.},$$

also wegen (29)

$$\delta (\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = 0{\cdot}0691$$
$$\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = \frac{0{\cdot}0691}{\delta} \tag{36}$$

In dieser Form findet man die Gleichung in Bunsen's gasometrische Methoden 1857, jedoch schreibt Bunsen, gestützt auf Dulong's Zahlen,

$$\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = \frac{0{\cdot}070216}{\delta}$$

Führen wir in der (36) die unbedingt feststehende Gleichung (13) ein

$$\delta = \frac{q}{28{\cdot}9428}.$$

so folgt:

$$q (\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = 1{\cdot}999947. \tag{37}$$

Man kann kaum zweifeln, dass man hiermit die Spur eines neuen Naturgesetzes gefunden habe, lautend:

$$q (\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = 2. \tag{38}$$

Es ist aber $q\mathfrak{C}'$ die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Äquivalent bei constantem Druck um 1^0 zu erwärmen, also um ausser der Erwärmung auch noch die der Ausdehnung entsprechende äussere Arbeit zu verrichten, $q\mathfrak{C}$ die Wärmemenge, die man blos zum Erwärmen ohne äussere Arbeitsverrichtung benöthigen würde, folglich consumirt die äussere Arbeit per Äquivalent gerade zwei Wärmeeinheiten. Der Satz (38) in Worten ausgedrückt, lautet also:

Bei der Erwärmung irgend eines Gases unter constantem Druck werden zur Verrichtung der äusseren Arbeit für je ein Gerhardt'sches Äquivalent und für je einen Grad Celsius zwei Wärmeeinheiten benöthiget (das Äquivalentgewicht und die Wärmeeinheit auf gleiche Gewichtseinheit bezogen), die Temperatur und Spannung mag so gross sein wie immer. Ich erlaube mir, dies den Satz über die äussere Arbeit zu nennen, zum Gegensatz des Satzes über die innere Arbeit, welcher diese als Null bezeichnet.

Zu dem gleichen Ergebnisse kommen wir auf folgende Weise: Wird (38) in (24) eingeführt, so folgt:

$$C = k(\mathfrak{C}' - \mathfrak{C}) = \frac{2k}{q}, \tag{39}$$

also auch nach (23)

$$A = \frac{2k}{q} \tag{40}$$

$$qA = 2k.$$

Da A die äussere Arbeit ist, welche ein Kilogramm Gas bei Erwärmung um 1^0 C. unter constantem Druck verrichtet, so ist qA die auf ein Äquivalent entfallende äussere Arbeit, mithin diese äquivalent mit 2 Wärmeeinheiten.

8. Die neue Form des Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes.

Da C die Constante des G. L. M. Gesetzes ist, so erfahren wir aus (40) deren Zusammenhang mit dem mechanischen Äquivalente der Wärme k und dem Äquivalentgewichte q des Gases. Es ist nämlich wegen $\mathfrak{C}' = \varkappa\mathfrak{C}$

$$C = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0} = k\mathfrak{C}(\varkappa - 1) = k\mathfrak{C}'\left(\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\right) = \frac{2k}{q}, \tag{41}$$

woraus sich folgende zwei Formen des G. L. M. Gesetzes ergeben

$$\frac{pv}{T} = \frac{p}{T\sigma} = k\mathfrak{C}\,(\varkappa - 1) \tag{42}$$

und

$$\frac{pv}{T} = \frac{p}{T\sigma} = \frac{2k}{q} \tag{43}$$

wovon die Letztere neu ist.

Das G. L. M. Gesetz ist in der Form (43) eigentlich nichts anderes, als der mathematische Ausdruck des Satzes über die äussere Arbeit; denn multiplicirt man obige Gleichung mit q, so folgt

$$p \cdot \frac{qv}{T} = 2k. \tag{44}$$

Es ist aber $qv = V$ offenbar das Äquivalentvolumen.

Dieses Äquivalentvolumen verrichtet bei Erwärmung um einen Grad unter dem Druck p gemäss (22) die Arbeit

$$A = (V' - V)\,p$$

wobei nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze (10)

$$\frac{V'}{V} = \frac{T+1}{T},$$

also

$$V' - V = \frac{V}{T} \text{ ist,}$$

folglich ist die äussere Arbeit

$$A = p\,\frac{V}{T},$$

mithin wegen (44)

$$A = 2k \tag{45}$$

unser mehrerwähnter Satz.

Um also das G. L. M. Gesetz in der Form (43) zu deduciren, wird die mathematische Physik nur nöthig haben, den Satz über die äussere Arbeit, welcher seiner hier erfolgten Herleitung nach nur ein empirischer ist, wissenschaftlich zu begründen, durch Ableitung desselben aus einer Urhypothese. Möge es ihr bald gelingen diese Aufgabe in eleganter Weise zu lösen.

Wir sehen, dass das mechanische Äquivalent der Wärme schon in dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze eine Rolle spielt, und dasselbe von jeder sonstigen Erfahrungszahl befreit, denn der

Factor 2 des Zählers würde auch verschwinden, wenn man nicht q, sondern $\frac{q}{2}$ als Äquivalentgewicht betrachten würde, ist also nicht essentiell.

Die in (41) enthaltene Relation

$$\frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0} = \frac{2k}{q}$$

gibt zunächst ein neues Mittel zur Bestimmung der Zahl k an die Hand, denn setzt man darin zufolge (12)

(46) $$\sigma_0 = 1{\cdot}293187\,\delta,$$

so folgt

$$k = \frac{q}{2} \cdot \frac{\mathfrak{A}a}{1{\cdot}293187\,\delta}$$

und da nach (26)

$$\mathfrak{A}a = 37{\cdot}874 \text{ ist:}$$

(47) $$k = 14{\cdot}644\,\frac{q}{\delta}$$

$$(\log = 1{\cdot}16565).$$

So ist z. B. für den Sauerstoff, dessen Formel in Gasform nach der auch auf die einfachen Stoffe ausgedehnten Volumentheorie O_4 ist:

$$q = 32$$
$$\delta = 1{\cdot}10563 \text{ (Regnault)}$$

also

$$k = 14{\cdot}644 \cdot \frac{32}{1{\cdot}10563}$$

(48) $$k = 423{\cdot}83.$$

Da man von keinem andern Körper die Dichte so genau kennt als vom Sauerstoff, so muss 423·83 als das wahre mechanische Äquivalent der Wärme angesehen werden, genau so, wie wir es bereits in (30) aus der Person'schen Gleichung gefunden haben.

Diese Übereinstimmung ist hier allerdings natürlich und hat nichts Wunderbares an sich, wenn der Satz von der äussern Arbeit eben nur zufällig besteht, ohne eine innere Begründung zu haben. Sollte sich aber, wie zu erwarten steht, die Gleichung (38), mithin die (43) auf theoretischem Wege, ohne Zuhilfenahme von Erfahrungsresultaten deduciren lassen, so wäre hiermit der Beweis geliefert für die ausserordentliche Genauigkeit der die Luft und den Sauerstoff betreffenden Zahlendaten, welche wir Regnault ver-

danken. Insbesondere ist der Coëfficient der Gleichung (46) bemerkenswerth, nämlich das specifische Gewicht der Luft bei 0° und 1 Atm. Spannung, welches früher allgemein mit $\frac{1000}{770} = 1{\cdot}299$ Kil. in die Rechnung genommen wurde, während es nach Regnault nur $1{\cdot}2932 = \frac{1000}{773{\cdot}3}$ ist.

Würden nicht alle hier benützten Zahlen so sehr sich der absoluten Wahrheit nähern, so wäre es wohl nicht möglich, dass der zweite Theil der Gleichung (37) bis auf 0·00005 genau $= 2$ ist. Oder sollte das ein purer Zufall sein? Sollte das thatsächliche Gesetz (39) keine theoretische Erklärung zulassen?

9. Specialisirungen.

Der Werth der für jedes Gas verschiedenen Constanten in dem G. L. M. Gesetz

$$\frac{pv}{T} = \text{Const.} = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0}$$

lässt sich also mit grösster Leichtigkeit blos aus der chemischen Formel bestimmen, ohne dass man die Dichte des Gases oder sonst eine Eigenschaft zu kennen brauchte; es ist nämlich

$$\text{Const.} = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0} = \frac{2k}{q} = \frac{847{\cdot}66}{q} \qquad (49)$$
$$(\log 2k = 2{\cdot}92822).$$

Für atmosphärische Luft ist nach (15) zu setzen:

$$q = 28{\cdot}9428,$$

womit sich ergibt:

$$\text{Const.} = 29{\cdot}287.$$

Man hat also für atmosphärische Luft folgende Gleichungen:

$$pv = \frac{p}{\sigma} = 29{\cdot}287\ T \qquad (50)$$
$$(\log = 1{\cdot}46668)$$

oder

$$T = \frac{1}{a} + t = 272{\cdot}85 + t$$

eingeführt:

$$pv = \frac{\mathfrak{A}\alpha}{\sigma_0} \cdot T = \frac{\mathfrak{A}}{\sigma_0}(1 + \alpha t) = 7991\,(1 + \alpha t) \tag{51}$$

$$(\log = 3{\cdot}90261)$$

$$\sigma = \frac{1}{v} = \frac{p}{7991\,(1 + \alpha t)}. \tag{52}$$

Für Wasserdampf ist nach der Formel $H_2\ O_2$

$q = 18$ also:

$$\text{Const.} = \frac{847{\cdot}66}{18} = 47{\cdot}0923$$

$$\frac{pv}{T} = \frac{p}{T\sigma} = 47{\cdot}0923 \tag{53}$$

$$(\log = 1{\cdot}67295)$$

$$\sigma = \frac{1}{v} = \frac{1}{47{\cdot}0923} \cdot \frac{p}{T} = 0{\cdot}021235 \cdot \frac{p}{T} \tag{54}$$

$$(\log = 8{\cdot}32705)$$

$$\sigma = \frac{1}{v} = \frac{1}{12849} \cdot \frac{p}{1 + \alpha t} \tag{55}$$

$$(\log = 4{\cdot}10888).$$

Drückt man die Spannung in Millimetern Quecksilbersäule aus, und setzt also, weil der Barometerstand bei 1 Atm. = 10334 Kil. Druck 760 Millimeter beträgt:

$$p = \frac{10334}{760} h,$$

so folgt:

$$\sigma = 0{\cdot}0010582 \frac{h}{1 + \alpha t} \tag{56}$$

$$(\log = 7{\cdot}02458)$$

$$\sigma = \frac{1}{945} \cdot \frac{h}{1 + \alpha t} \tag{57}$$

$$(\log = 2{\cdot}97542).$$

Mit den älteren Zahlenwerthen $\delta = 0{\cdot}6225$ und Gewicht von 1 Kub. Met. Luft $= \frac{1000}{770} = 1{\cdot}299$ ergibt sich in letzterer Formel die Zahl 940 statt 945. (Siehe Eisenlohr's Physik 7. Aufl., S. 386.)

Für $t = 100°$ und $h = 760$ Mill. folgt aus der Formel (57) wegen $1 + \alpha t = 1{\cdot}3665$

$$\sigma = 0{\cdot}58855 \text{ Kil.}$$

$$v = \frac{1}{\sigma} = 1{\cdot}6991 \text{ Kub. Met.} \tag{58}$$

Regnault's Beobachtungen ergaben das specifische Gewicht des Wasserdampfes bei $100^0 = 0{\cdot}622$ des specifischen Gewichtes der Luft bei gleicher Spannung und gleicher Temperatur, mithin

$$\sigma = 0{\cdot}622\,\frac{1{\cdot}2932}{1{\cdot}3665} = 0{\cdot}58863.$$

Wird p in Atmosphären ausgedrückt, und zugleich

$$\sigma = 1000\,D \tag{59}$$

gesetzt, d. h. die Dichte D des Dampfes für Wasser $= 1$ eingeführt, so folgt aus (55)

$$1000\,D = \frac{10334\,A}{12849\,(1+at)},$$

mithin

$$\begin{aligned} D &= \frac{804{\cdot}25}{10^6}\cdot\frac{A}{1+at} \\ &(\log = 6{\cdot}90539) \\ D &= \frac{1}{1243{\cdot}4}\cdot\frac{A}{1+at} \\ &(\log \text{ des Nenners} = 3{\cdot}09461). \end{aligned} \tag{60}$$

Dies sind die Formeln, welche der Berechnung der Tafeln für gesättigten Wasserdampf zu Grunde zu legen wären. Ich unterliess jedoch eine solche Berechnung und bediene mich zu praktischen Zwecken der in Dr. Zernikow's „Theorie der Dampfmaschinen" Seite 89 enthaltenen sehr ausführlichen und brauchbaren Tabelle über gesättigten Wasserdampf, welcher die nahezu mit (53) übereinstimmende Formel zu Grunde liegt:

$$\frac{p}{T\sigma} = 47{\cdot}04. \tag{61}$$

Es genügt dies, weil wir noch keine theoretisch stichhaltige Formel für den Zusammenhang zwischen der Expansivkraft und Temperatur des gesättigten Wasserdampfes besitzen. Die von Zernikow abgeleitete und seiner Tabelle zu Grunde gelegte Formel kann ich auch nur als empirische Formel gelten lassen, weil die ihr zu Grunde liegende Theorie bedeutend angefochten werden kann, wie in Nr. 11 gezeigt werden wird. Schliesslich können wir, von der (46) und (49) ausgehend, den Zusammenhang zwischen q und δ ableiten.

Es folgt, die Zahl 1·293187 nämlich das specifische Gewicht der Luft bei atmosphärische Spannung und $0^0 = \gamma$ gesetzt:

$$C = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0} = \frac{\mathfrak{A}a}{\gamma\delta} = \frac{2k}{q}$$

folglich

$$\delta = \frac{\mathfrak{A}a}{2k\gamma}\, q \tag{62}$$

$k = 423{\cdot}83$, $\gamma = 1{\cdot}293187$ und $\mathfrak{A}a = 10334 \,.\, 0{\cdot}003665 = 37{\cdot}874$ gesetzt, folgt: $\delta = 0{\cdot}034551\, q$, genau übereinstimmend mit (14).

10. Die Beziehungen der Zahlen x, s und z.

Führen wir in der Gleichung (38)

$$q\,(\mathfrak{G}' - \mathfrak{G}) = 2$$

das Verhältniss

$$\frac{\mathfrak{G}'}{\mathfrak{G}} = x$$

ein, so erhalten wir

$$q\,\mathfrak{G}'\left(1 - \frac{1}{x}\right) = 2. \tag{63}$$

Nach (17) und (19) kann man aber setzen:

$$q\,\mathfrak{G}' = 1{\cdot}72\, s \text{ oder auch } q\,\mathfrak{G}' = 5\left(1 + \frac{3}{8}\, z\right)$$

je nachdem man dieser oder jener Relation mehr Vertrauen schenkt. Man erhält im ersten Falle:

$$1{\cdot}72\, s\left(\frac{x-1}{x}\right) = 2$$

$$s = \frac{1}{0{\cdot}86}\left(\frac{x}{x-1}\right) = 1{\cdot}1628\left(\frac{x}{x-1}\right) \tag{64}$$

$$x = \frac{s}{s - 1{\cdot}1628},$$

im 2. Falle aber

$$5\left(1 + \frac{3}{8}\, z\right)\left(\frac{x-1}{x}\right) = 2,$$

woraus folgt:

$$z = \frac{8}{3}\left(\frac{1 - 0{\cdot}6\, x}{x-1}\right)$$

$$x = \frac{8 + 3\,z}{4{\cdot}8 + 3\,z} \tag{65}$$

Ob (64) oder (65) oder noch eine andere Relation der Wahrheit am besten entspricht, muss noch unentschieden bleiben.

Auf jedem Falle ist durch diese Beziehungen darauf hingewiesen, dass die Anzahl der Atome in einem Molecule eine sehr wichtige Rolle spielt, und im hohen Grade verdient, näher in's Auge gefasst zu werden.

II. Die rationelle Wärmecapacität des Wasserdampfes.

Die oben entwickelte Gleichung (38) oder

$$\mathfrak{C} = \mathfrak{C}' - \frac{2}{q} \tag{66}$$

gibt die einfachste bisher noch nicht gekannte Beziehung zwischen den beiden Wärmecapacitäten an, welche wir nun auch gleich benützen wollen, um die rationelle Wärmecapacität des Wasserdampfes zu bestimmen.

Nach (18) und (21) ist für denselben im Mittel:

$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}3821,$$

q hat nach der Formel $H_2\,O_2$ den Werth 18, also ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{C} &= 0{\cdot}3821 - \frac{1}{9} \\ \mathfrak{C} &= 0{\cdot}2710 \end{aligned} \tag{67}$$

und

$$\varkappa = \frac{\mathfrak{C}'}{\mathfrak{C}} = \frac{3821}{271} = 1{\cdot}41$$

ebenso wie in (28) für die atmosphärische Luft gefunden wurde. Dies war zu Folge (64) vorher zu sagen, denn $\varkappa$ hängt nur von s ab, und s ist für Luft und Wasserdampf $= 4$. Es gelten also für den Wasserdampf folgende numerische Werthe:

$$\begin{aligned} \mathfrak{C}' &= 0{\cdot}3821 \\ \mathfrak{C} &= 0{\cdot}2710 \\ \varkappa &= 1{\cdot}41, \quad \frac{1}{\varkappa} = 0{\cdot}7092 \\ \frac{1}{\varkappa - 1} &= 2{\cdot}44, \quad \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = 3{\cdot}44 \\ \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} &= 0{\cdot}291 \end{aligned} \tag{68}$$

Über die in (67) bestimmte rationelle Wärmecapacität des Wasserdampfes liegen meines Wissens keine directen Versuche vor. Ich habe obige Zahl 0·271 meiner Dampfmaschinentheorie zu Grunde gelegt, und bin durch die numerischen Vergleichungen mit den besten Erfahrungsdaten so sehr zufriedengestellt, dass ich keine Ursache habe zu vermuthen, dass in dieser auf die Berechnung im höchsten Grade Einfluss habenden Zahl 0·271 noch ein erheblicher Fehler sein könnte, was vielleicht auch als eine indirecte Bestätigung der Zahl

$$\mathfrak{C}' = 0{\cdot}382$$

angesehen werden dürfte, die wir, gezwungen durch das Boedeker'sche Gesetz, der Regnault'schen Beobachtungszahl 0·475 substituirt haben.

Es fordert diese einzige bedeutendere Abweichung von Regnault's Ergebniss zur genauen Revidirung desselben und zur sorgfältigen Erwägung aller Fehlerquellen auf.

12. Die Regnault'sche Formel.

Regnault hat für die Wärmemenge, welche erforderlich ist um aus 1 Kil. Wasser von 0° bei constantem Drucke gesättigten Wasserdampf von t^0 C. zu erzeugen, folgende aus seinen Beobachtungen gezogene empirische Formel angegeben:

$$W = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\, t \quad (69)$$ [1]).

Hätte das zur Dampfbildung verwendete Wasser schon t_0 Grad C., so ist die zur Dampfbildung erforderliche Wärmemenge nur

$$W = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\, t - t_0. \quad (70)$$

Letztere Formel ist nicht streng richtig, weil nach Regnault die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um aus 1 Kil. Wasser von 0° solches von t_0 zu machen, nicht t_0 W. E. beträgt, sondern

$$(1 + 0{\cdot}00004\, t_0 + 0{\cdot}0000009\, t_0^2)\, t_0.$$

Man sieht, dass dieser Einfluss wohl unter dem der Fehlerquelle derjenigen Beobachtungen liegt, aus welchen sich die (70) ergeben konnte.

---

[1]) Pogg. Ann. Band 78: Über die latente Wärme des Wasserdampfes.

Für $t_0 = t$ folgt die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 Kil. Wasser von t^0 in 1 Kil. Dampf von t^0 zu verwandeln:

$$W' = 606 \cdot 5 + (0 \cdot 305 - 1)\, t = 606 \cdot 5 - 0 \cdot 695\, t. \qquad (71)$$

Das ist die Wärmemenge, die man früher die gebundene oder latente Wärme nannte, die aber keineswegs, so wie man sich vorstellte, in gebundenem Zustande vorhanden, sondern wirklich bei der Auflösung des Wassers in Dampf durch Überwindung der Cohäsion der Molecule gerade eben so consumirt wurde, mithin nicht mehr vorhanden ist, wie z. B. 1 Million Kilogramm Meter consumirt werden, wenn vermittelst derselben eine Stunde lang Holz gesägt, oder Erz gepocht wird. Diese latente Wärme (wir dürfen ja den Namen beibehalten, wenn wir auch eine andere Vorstellung an denselben knüpfen) beträgt z. B. für Dampf von 100° C. nach Formel (71)

$$W' = 606 \cdot 5 - 69 \cdot 5 = 537 \text{ W. E.} \qquad (72)$$

(wird gewöhnlich 540 W. E. gerechnet), und sie ist desto kleiner, je höher die Temperatur ist.

Die Summen der gebundenen und der freien Wärme per 1 Kil. Dampf von t^0 Temperatur ist in dem Sinne, in dem der Ausdruck bisher gebraucht wurde:

$$W' + t = 606 \cdot 5 + 0 \cdot 305\, t = W. \qquad (73)$$

Watt hielt sie für constant = 650 W. E.

Ich führe diese bekannten Formeln an, weil Dr. Zernikow in dem in Nr. 9 angeführten Werke in dem Irrthum befangen ist, es sei jenes W der Formel (69) die latente Wärme, und $W + t$ die Summe der latenten und der freien Wärme, denn er zieht aus Regnault's Formel (69) den Schluss, dass Dampf von $t - 1$ Grad Temperatur um 0·305 W. E. weniger gebunden, und überdies um eine Wärmeeinheit weniger frei, folglich in Summe um 1·305 Wärmeeinheiten weniger enthalte, als Dampf von t^0, und er folgert consequent weiter, dass mithin Dampf vom t^0 bei der Expansion eine Arbeitsmenge abgeben müsse, die für jeden Grad C., um welchen die Temperatur bei der Expansion sinkt, nicht weniger als die mit 1·305 W. E. äquivalente mechanische Arbeit von 1·305 k Kilom. betragen müsse (Seite 100, 101; Zernikow schätzt jedoch, basirt auf eine nicht zulässige Rechnung, k nur = 361 Kilom. statt 424 Kilom.)

Das ist ein gewaltiges Missverständniss, in Folge dessen der sonst sehr verdienstliche und erste ausführlichere Versuch Zernikow's,

die Theorie der Dampfmaschinen auf die mechanische Theorie der Wärme zu stützen, vom theoretischen Standpunkt aus als misslungen bezeichnet werden muss [1]). Dass Zernikow trotz der verfehlten Anlage Resultate erhielt, die der Erfahrung besser entsprechen als die Resultate jeder früheren Theorie, ändert an der Sache nichts. Wie es aber kommt, dass durch eine sehr gefehlte Rechnung ein so gutes Ergebniss erreicht werden konnte, wird Nr. 17 ersichtlich machen.

Die Thatsache ist, dass nicht $W+t$ sondern W allein die Summe der freien und gebundenen Wärme darstellt, folglich einer Temperaturdifferenz von 1 Grad nicht 1·305 k Kilom., sondern nur 0·305 k Kilom. entsprechen.

Das empirische Gesetz (70) für den Wasserdampf ist höchst wahrscheinlich nur der specialisirte Ausdruck eines weit allgemeineren für alle Gase aufzustellenden Gesetzes, eine Muthmassung, zu der man durch die theoretische Untersuchung Redtenbacher's über die Dampfbildung, Dynamidensystem Seite 49, veranlasst wird, obwohl sich Verfasser dieser Untersuchung nicht anschliesst, weil dabei dem Gesetze über die innere Arbeit nicht Rechnung getragen ist. Redtenbacher gelangt dort durch Vergleich mit Regnault's Formel zu dem muthmasslichen Ergebnisse, dass der Coëfficient $n=0{\cdot}305$ der Regnault'schen Formel nichts anderes sei als die rationelle Wärmecapacität $\mathfrak{C}$ [2]).

Er stellt demnach statt der (70) folgende Gleichung für den Wasserdampf auf:

$$W = A + \mathfrak{C}t - t_0, \tag{74}$$

die sich auf andere Gase ausgedehnt in

$$W = A + \mathfrak{C}t - \mathfrak{C}_0 t_0 \tag{75}$$

verändern würde, worin

---

[1]) Der erste derartige kleinere Versuch ist in Holtzmann's „Wärme und Elasticität der Gase" angestellt worden.

[2]) In der numerischen Berechnung von $\mathfrak{C}$ Seite 50 ist hiebei ein kleines Versehen unterlaufen. Redtenbacher benützt nämlich hiezu die Gleichung, die wir mit (25) bezeichnet haben: $\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = \frac{\mathfrak{A}\alpha}{k\sigma_0} = \frac{37{\cdot}874}{424{\cdot}\sigma_0}$. Statt aber für σ_0 das specifische Gewicht des Dampfes bei 0° einzusetzen, setzt er das bei 100° ein und erhält in Folge dessen, $\mathfrak{C}' = 0{\cdot}475$ gesetzt, : $\mathfrak{C} = 0{\cdot}3236$ statt 0·364. (Wir halten jedoch 0·274 als den wahren Werth von $\mathfrak{C}$.)

W die Wärmemenge bedeutet, welche erforderlich ist, um aus 1 Kil. Flüssigkeit von t_0 Grad unter constantem Druck 1 Kil. Dampf von t Grad zu erzeugen,

$\mathfrak{C}_0$ die specifische Wärme der zu verdampfenden Flüssigkeit,

$\mathfrak{C}$ die Wärmecapacität des entstandenen Gases bei constantem Volumen und

A eine dem Körper eigenthümliche Constante.

Ob sich diese Vermuthung in ihrer Allgemeinheit bestätigen werde oder nicht, muss dahingestellt bleiben; für den Wasserdampf aber wird es ohne weiteres gestattet sein, dieselbe als bestätigt anzusehen.

Gehen wir nämlich von dem in (67) gefundenen Werthe von $\mathfrak{C}$ aus:

$$\mathfrak{C} = 0{\cdot}271$$

und bestimmen wir, dass die (74) mit der (70) für $t = 100^0$ zusammen fallen soll, so ergibt sich:

$$A + 27{\cdot}1 = 606{\cdot}5 + 30{\cdot}5 = 637,$$

also

$$A = 609{\cdot}9,$$

wofür wir schreiben:

$$A = 610. \tag{76}$$

Wir erhalten demnach statt der Regnault'schen Formel (69) die folgende:

$$W = 610 + 0{\cdot}271\ t. \tag{77}$$

Vergleicht man die Regnault'schen Beobachtungen mit den Resultaten seiner Formel (69) und den Resultaten der (77), so findet man:

Anzahl der Versuche	Extreme der Temperatur	Durchschnitt	Werth von W nach			Anmerkung
			der Beobachtung	(69)	(77)	
22	—2·1 — 16·1	8·00	610·70	608·94	612·17	Beob. unsicher.
11	65·38— 80·63	72·68	625·85	628·66	629·70	Temperaturen beobachtet.
11	81·08— 87·96	84·58	630·03	632·29	632·92	
20	100·13—100·70	100·45	636·87	637·13	637·22	
18	99·07—100·26	99·49	636·43	636·85	636·96	Temperaturen nur aus Spannung berechnet.
33	119·25—154·1	138·15	647·94	648·63	647·44	
40	155·1 —194·8	175·00	658·11	659·87	657·43	

Hieraus ist ersichtlich, dass die Regnault'sche Formel die Beobachtungen zwar etwas, aber nicht wesentlich besser darstellt als die (77). Nimmt man die 20 Beobachtungen bei 100·45 durchschnittlicher Temperatur als massgebend an, so gibt unsere Formel den Werth von W noch um 0·35 W. E. zu gross und soll daher auf

(78) $$W = 609 \cdot 65 + 0 \cdot 271\, t$$

reducirt werden.

Führt man hier statt t die absolute Temperatur T ein, so folgt:

(79) $$W = 609 \cdot 65 + 0 \cdot 271\,(T - 272 \cdot 85)$$
$$W = 535 \cdot 7 + 0 \cdot 271\, T.$$

Hingegen die latente Wärme

(80) $$W' + W - t = 609 \cdot 65 - 0 \cdot 729\, t = 609 \cdot 65 - 0 \cdot 729\,(T - 272 \cdot 85)$$
$$W' = 806 - 0729\, T.$$

Für die Theorie der Dampfmaschinen ist es zwar ganz gleichgiltig, ob man (69) oder (78) als die richtige Formel ansieht, aber nicht gleichgiltig, sondern von grösster Wichtigkeit ist der Werth von $\mathfrak{C}$.

Die desshalb hier angeführten Regnault'schen Versuche zeigen, da sie durch die (78) dargestellt werden können, durchaus keinen Widerspruch gegen den von mir angenommenen Werth $\mathfrak{C} = 0 \cdot 271$.

Ist hiemit die Möglichkeit dargethan, dass der Coëfficient n in der Regnault'schen empirischen Formel

(81) $$W = a + nt$$

eigentlich nichts anderes sei als die rationelle Wärmecapacität $\mathfrak{C}$ des Dampfes, so lässt sich nun auch ein Grund anführen, der diese Möglichkeit zur Wahrscheinlichkeit erhebt.

Man denke sich nämlich nach einander folgende zwei Processe vorgenommen. Einmal bilde man aus 1 Kil. Wasser von 0° mittelst der Wärmemenge

$$W = a + t$$

ein Kil. gesättigten Dampf von $t°$, welcher eine gewisse Spannung p und ein Volumen v besitzt. Nun erhitze man denselben bei constantem Volumen v auf die Temperatur t_1. Hierbei steigt die Spannung p auf P gemäss der Gleichung (7)

$$\frac{pv}{T} = \frac{Pv}{T_1} \text{ oder}$$

$$P = p \cdot \frac{T_1}{T}. \tag{82}$$

Man hat hiezu an Wärme benöthigt

$$w = \mathfrak{C}(t_1 - t) \text{ W. E.},$$

mithin im Ganzen verbraucht:

$$W + w = a + nt + \mathfrak{C}(t_1 - t) = a + \mathfrak{C}t_1 + (n - \mathfrak{C})t \tag{83}$$

und hat mit dieser Wärmemenge überhitzten Dampf erzielt, vom Volumen v_1 der Spannung $P = p \cdot \frac{T_1}{T}$ und der Temperatur t_1.

Ein anderes Mal bilde man aus 1 Kil. Wasser von 0° unter constantem Druck p gesättigten Dampf von der Spannung p_1, dem Volumen v, und der Temperatur t_1. Hiezu benöthiget man

$$W_1 = a + nt_1 \text{ W. E.} \tag{84}$$

Nun stelle man ein Vacuum her vom Volumen $v - v_1$ und lasse sodann den Dampf vom Volumen v_1 sich in den ganzen Raum v ausbreiten. Hierbei verrichtet derselbe keine Arbeit, behält demgemäss (Nr. 5) seine Temperatur t_1 unverändert bei, seine Spannung vermindert sich jedoch von p_1 auf:

$$P' = p_1 \frac{v_1}{v}$$

und der Dampf ist nicht mehr im Zustande seiner grössten Dichte, mithin ein überhitzter Dampf geworden.

Es ist aber allgemein für jeden Dampf, ob gesättigt oder überhitzt:

$$\frac{pv}{T} = \text{Const.},$$

also auch

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{pv}{T},$$

mithin

$$P' = \frac{p_1 v_1}{v} = p \frac{T_1}{T}.$$

Verglichen mit (82) folgt $P' = P$, also hat man bei diesem zweiten Process die Wärmemenge W_1 angewendet, und abermals überhitzten Dampf vom Volumen v_1 der Spannung P, und der Temperatur t_1 erhalten, genau so wie im ersten Falle.

Gleicher Erfolg bedingt gleiche Ursache, also ist die im ersten Falle angewandte Wärmemenge (83) gleich der im zweiten Falle verwendeten (84)

$$W + w = W_1$$
$$a + \mathfrak{C} t_1 + (n - \mathfrak{C})\, t = a + n t_1$$
$$(n - \mathfrak{C})\, t = (n - \mathfrak{C})\, t_1 .$$

Weil nun t_1 nicht gleich t ist, so folgt nothwendig

(85) $$n = \mathfrak{C},$$

was zu beweisen war.

Der Beweis beruht allerdings auf der Annahme, dass der Joule'sche Versuch auch mit Wasserdampf eben so gelingen würde wie mit Luft, oder dass das Gesetz über die innere Arbeit wirklich ein allgemeines sei. Das ist aber in so hohem Grade wahrscheinlich, dass man die Stärke dieser Beweiskraft wohl nicht überschätzt, wenn man die Redtenbacher'sche Vermuthung $n = \mathfrak{C}$ als höchst wahrscheinlich bezeichnet.

Dr. Zernikow hingegen macht ohne alle Begründung Seite 84 seiner Broschüre die Annahme:

(86) $$\frac{n}{\mathfrak{C}} = 0 \cdot 184$$

und erzielt hiedurch trotz der erwähnten in der Rechnung enthaltenen Missverständnisse eine, wirklich brauchbare Resultate gebende Formel für die Beziehung der in Millimeter Quecksilbersäule ausgedrückten Spannung und der Temperatur des gesättigten Wasserdampfes

(87) $$p^{mm} = 4 \cdot 562 \,.\, 10^{\frac{7 \cdot 3415\, t}{230 \cdot 45 + t}}$$

die als empirische Formel ganz gute Berechtigung hat, nicht aber als theoretische Formel, denn der Annahme (86) gemäss wäre

(88) $$\mathfrak{C} = \frac{0 \cdot 305}{0 \cdot 184} = 1 \cdot 658,$$

was ganz gewiss falsch ist.

Möchten die Herren Physiker die experimentelle Bestimmung dieser wichtigen Zahl sich angelegen sein lassen.

Ebenso wäre es sehr zu wünschen, dass eine in jeder Beziehung stichhaltige Theorie aufgefunden würde, welche die wahre Beziehung zwischen p und t ergeben würde. Es ist dies meines

Erachtens nach nicht gelungen, weil man noch nicht vermochte analytisch auszudrücken, dass man vom gesättigten und nicht vom überhitzten Dampfe spreche. So lange dies nicht in zweifelloser Weise möglich ist, so lange kann man natürlich die wahre Beziehung zwischen p und t des gesättigten Dampfes nicht ermitteln.

13. Das Poisson'sche oder potencirte Mariotte'sche Gesetz.

Die bekannte Poisson'sche Formel

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^{\varkappa}$$

auf einfache Weise, blos unter Annahme des Gesetzes über die innere Arbeit abzuleiten, ist der Zweck dieser Nummer. Auch benöthigen wir im Weiteren alle hier vorkommenden Gleichungen.

Wird Luft oder ein anderes Gas langsam, d. h. so expandirt oder comprimirt, dass bei diesem Vorgange keine anderen Molecularbewegungen entstehen als solche, welche Wärme bedeuten, wird hiebei von Aussen weder direct Wärme zu- noch weggeführt, und bleibt das Gas bei diesem Vorgange vollständig in der Gasform ohne sich theilweise zu condensiren, so muss sich, da die der Volumsveränderung entsprechende innere Arbeit $= 0$ ist, die ganze äussere Arbeit in Gestalt von hinzugekommener oder hinweggeführter Wärmemenge vorfinden [1]).

Der mathematische Ausdruck dieses Gedankens muss auf eine Relation zwischen $p\,T\,v$ führen, die in Combination mit der (43)

$$pv = \frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0}\,T = \frac{2k}{q}\,T \qquad (89)$$

das Problem löst, aus einer der drei Grössen p v T, die beiden anderen für den vorausgesetzten Fall der Expansion oder Compression in einem wärmedichten Gefäss zu berechnen.

Man denke sich also das Gasvolumen v von 1 Kil. Gewicht in einem Cylinder eingeschlossen, die Spannung sei $= p$, die absolute Temperatur T, die Wärmecapacität des Gases bei constantem Volumen sei $\mathfrak{C}$, sein Äquivalentgewicht q. Man erlaube nun dem Gas sich um dv zu expandiren. Dabei wird gemäss (22) eine äussere

---

1) Der oben gebrauchte Ausdruck „langsam“ ist nur in dem angedeuteten Sinne zu verstehen. Besitzt man kein wärmedichtes Gefäss, so tritt die Erscheinung desto besser zum Vorschein, je plötzlicher die Volumsveränderung stattfindet.

Arbeit pdv verrichtet, und zwar wird diese Arbeit von dem Gase nach Aussen abgegeben. Dasselbe muss also an lebendiger Kraft verlieren, und da es voraussetzlich lebendige Kraft in keiner andern Gestalt als in der von Wärme besitzt, so muss es eine Wärmemenge abgeben =

$$\frac{pdv}{k} \text{ W. E.}$$

Hiedurch wachse seine Temperatur um den essentiell negativen Zuwachs dT oder nehme um die positive Grösse $-dT$ ab. Da nun das Gewicht = 1 Kil. ist, so entspricht die Abnahme der Temperatur um $-dT$ einer Entziehung von $-\mathfrak{C}\,dT$ Wärmeeinheiten. Stellt man die beiden Werthe der durch die verrichtete Arbeit entzogenen Wärmemenge einander gleich, so folgt:

$$\frac{pdv}{k} = -\mathfrak{C}\,dT$$

(90) $$pdv = -k\mathfrak{C}\,dT.$$

Statt $k\,\mathfrak{C}$ den Werth aus (41) eingeführt, folgt:

$$pdv = -\frac{\mathfrak{A}a}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{\varkappa - 1}\,dT.$$

Dividirt man diese Differentialgleichung durch die in jedem Stadium der Expansion bestehende (89), so folgt:

$$\frac{dv}{v} = -\frac{1}{\varkappa - 1} \cdot \frac{dT}{T},$$

welche integrirt gibt:

$$\log. v = -\frac{1}{\varkappa - 1} \log CT,$$

wenn C die willkürliche Constante ist. Hieraus folgt:

(91) $$v = (CT)^{-\frac{1}{\varkappa - 1}} = \frac{1}{(CT)^{\frac{1}{\varkappa - 1}}}.$$

Sind $v_1\,p_1\,T_1$ irgend welche zusammengehörige Werthe, durch welche z. B. der Anfangs- oder Endzustand charakterisirt ist, so ist auch:

$$v_1 = \frac{1}{(CT_1)^{\frac{1}{\varkappa - 1}}},$$

mithin

$$\frac{v}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}} \tag{92}$$

und auch

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1} \tag{93}$$

Da ferner aus (89)

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_1 v_1}{T_1}$$

ist, oder

$$\frac{p_1 v_1}{pv} = \frac{T_1}{T}, \tag{94}$$

so folgt durch Multiplication der (92) und (94)

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1} + 1}$$

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}} \tag{95}$$

und auch

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \tag{96}$$

Aus (93) und (96) folgt:

$$\left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}$$

oder

$$\frac{v}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} \tag{97}$$

und auch

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa}. \tag{98}$$

Führt man statt der specifischen Volumen v ihre reciproken Werthe, die specifischen Gewichte σ ein, so folgt:

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^{\varkappa} \tag{99}$$

Letztere von Poisson gefundene Gleichung, aus welcher durch Combination mit dem in der Form (94) ausgedrückten G. L. M. Gesetz wieder alle übrigen Gleichungen (92) bis (98) resultiren würden, wurde in Redtenbacher's Dynamidensystem mit dem

Namen des potenzirten Mariotte'schen Gesetzes belegt. Während das einfache Mariotte'sche Gesetz

$$\frac{p_1}{p} = \frac{\sigma_1}{\sigma}$$

dann seine Geltung hat, wenn die Temperatur bei der Expansion oder Compression durch Eintritt, respective Austritt von Wärme aus dem Gefäss immer in gleicher Höhe erhalten wird, so hat das potenzirte Mariotte'sche oder wohl besser Poisson'sche Gesetz (99) dann seine Geltung, wenn die Expansion oder Compression in einem wärmedichten Gefässe vorgenommen wird. Jeder Gebläsecylinder oder wohl eingehüllte Dampfcylinder kann als ein wärmedichtes Gefäss angesehen werden, wenigstens kommt man hiedurch der Wahrheit viel näher, als wenn man ihn als ein absolut wärmedurchlässiges Gefäss betrachten, und das einfache Mariotte'sche Gesetz in Anwendung bringen wollte. Für Luft, Wasserdampf und alle sonstigen Gase, für welche die Boedeker'sche Zahl $s = 4$ ist, hat man

$$\varkappa = 1{\cdot}41 \quad \frac{1}{\varkappa} = 0{\cdot}7092$$

$$\frac{1}{\varkappa - 1} = 2{\cdot}44 \quad \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} = 3{\cdot}44 \tag{100}$$

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = 0{\cdot}291.$$

Für alle übrigen Gase kann $\varkappa$ aus der (64) berechnet werden.

$$\varkappa = \frac{s}{s - 1{\cdot}1628}$$

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa} = \frac{1{\cdot}1628}{s} \tag{101}$$

Professor Weisbach hat von den Poisson'schen Formeln neuester Zeit (Civilingenieur, neue Folge, V. Band, 2. Heft) einen interessanten Gebrauch gemacht, indem er dieselben benützte, um durch einen sehr einfachen hübsch ausgedachten Versuch die Zahl $\varkappa$ für atmosphärische Luft zu bestimmen. Er fand im Mittel zweier Versuche

$$\varkappa = 1{\cdot}4025.$$

14. Compression und Expansion des Wasserdampfes.

Die Poisson'schen Formeln (92 — 99) haben nur so lange Anwendung als das Gas die expansible Form beibehält, nicht mehr aber, wenn bei der Volumsänderung Condensation eintritt. Dies

begrenzt die Anwendung derselben für den Wasserdampf. Setzen wir beispielsweise den anfänglichen Zustand

$$p = 10334 \text{ Kil. (1 Atm.)}$$
$$T = 372°85 \text{ (100° C.)}$$

und nach (58)

$$v = 1 \cdot 6991,$$

so erhalten wir nach (98) und (93)

$$p_1 = p \left(\frac{1 \cdot 6991}{v_1}\right)^{1 \cdot 41} \tag{102}$$

$$T_1 = T \left(\frac{1 \cdot 6991}{v_1}\right)^{0 \cdot 41} \tag{103}$$

Mittelst der Formeln (102) und (103) lässt sich die bei der Compression vom specifischen Volumen 1·6991 (bei 100°) auf das specifische Volumen v_1 entstehende Spannung und Temperatur des Dampfes berechnen, der sich als überhitzt herausstellt, weil in numerischen Beispielen T_1 immer viel grösser ausfällt, als es bei gesättigtem Dampf der Spannung p_1 zukömmt.

Durch das Comprimiren wird der Dampf also nicht condensirt, sondern überhitzt und es ist ganz unmöglich durch das Zusammendrücken allein ohne Wärmeentziehung den Dampf zu condensiren, wie Dr. Zernikow zu glauben scheint (Seite 79). Anders ist es bei der Expansion. Rechnet man hier nach den Formeln (102) und (103), so ergibt sich T_1 viel kleiner, als es bei gesättigtem Dampfe der Spannung p_1 zukömmt.

Die Sättigungstemperatur ist aber schon die Minimaltemperatur, die der Dampf bei einer Spannung p_1 besitzen kann, also ist die berechnete Temperatur nicht möglich, es tritt eine theilweise Condensation ein, und die hierbei frei werdende Wärmemenge wird verwendet, um die berechnete Temperatur und Spannung zu erhöhen auf Werthe wie sie, wegen der Gegenwart des entstandenen Condensationswassers, dem gesättigten Dampfe zukommen.

Während also gesättigter Dampf in's Vacuum expandirt nach Nr. 5 und 12 überhitzten Dampf von gleicher Temperatur liefert, so liefert gesättigter Dampf unter Arbeitsentwickelung expandirt nicht überhitzten, sondern gesättigten und feuchten Dampf und die condensirte Menge wächst mit zunehmender Expansion nach einem noch unbekannten Gesetze.

Denkt man sich die Expansion mit Arbeitsverrichtung in's Unendliche fortgesetzt, so würde schliesslich die ganze Dampfmenge auf Eis von — 273° condensirt sein.

Dies dürfte als die wahre Erklärung der Beobachtung Watt's anzusehen sein, dass der Dampf in einer Dampfmaschine mit Expansion beständig im gesättigten Zustande bleibt, und Zernikow ist nach meiner Ansicht im Irrthume, wenn er Seite 122 sagt: „Wie im §. 22 entwickelt worden ist, enthält gesättigter Dampf von höherer Temperatur mehr Wärme, als gesättigter Dampf von niedrigerer Temperatur; gesättigter Dampf von höherer Temperatur liefert daher, expandirt, überhitzten Dampf von niedrigerer Temperatur".

Nur der Vordersatz ist richtig, der Nachsatz aber falsch; es ist in dem Schluss eben vergessen, dass die Expansion in einer Dampfmaschine nicht ohne, sondern mit Arbeitsentwicklung, also Wärmeabgabe vollbracht wird.

Trotzdem, dass wir nicht im Stande sind, mittelst der Poisson-schen Formeln die bei der Expansion entstehende wirkliche Spannung und Temperatur zu berechnen, und dies erst dann möglich werden wird, wenn man das wahre Gesetz zwischen dem specifischen Volumen (oder der Expansivkraft) des gesättigten Dampfes und seiner Temperatur gefunden haben wird, so geben uns doch eben diese Formeln das einfache Mittel an die Hand, um die Arbeitsentwicklung durch Expansion bestimmen zu können, und nur um dies allein handelt es sich glücklicher Weise in der Theorie der Dampfmaschinen.

15. Zusammenhang der Spannung und Arbeit.

Ehe wir unseren Gedankengang weiter verfolgend auf die Berechnung der Expansionswirkung übergehen, sei es gestattet eine Nebenbemerkung einzuschalten.

Man könnte die Frage stellen: Ist nicht auch die Spannung äquivalent mit Arbeit, also mit Wärme, und welche Spannungsänderung entspricht einer Wärmeeinheit?

Einfachheit halber sprechen wir hier nur von überhitztem Wasserdampfe. Für diesen Fall ist nach (53), so wie für den gesättigten

$$p = 47{\cdot}0923 \ . \ \frac{T}{v}$$

oder kurz

$$p = 47 \cdot 1 \frac{T}{v}. \tag{104}$$

Denken wir uns das specifische Volumen v constant, und erhitzen wir den Dampf um 1^0, wozu wir, weil das zu v gehörige Gewicht 1 Kilogr. beträgt,

$$\mathfrak{C} = 0 \cdot 271 \text{ W. E.}$$

benöthigen.

Die entstehende Spannung wird sein:

$$p' = 47 \cdot 1 \frac{T + 1}{v},$$

der Spannungsunterschied:

$$p' - p = \frac{47 \cdot 1}{v} \text{ Kilogr.} \tag{105}$$

Mit 0·271 W.E. erzeugen wir also eine Spannung von $\frac{47 \cdot 1}{v}$ Kilogr., mithin mit Einer Wärmeeinheit

$$\frac{47 \cdot 1}{0 \cdot 271\, v} = \frac{174}{v} \text{ Kilogr.}$$

Die erzeugte Spannung steht also in keinem constanten Verhältnisse mit der angewandten Wärme, sondern ist dem Volumen verkehrt proportional.

Dieses negative Resultat ist von vorn herein zu gewärtigen gewesen, denn Wärme ist äquivalent mit Arbeit, diese ist Product von Druck in Weg, kann also nicht äquivalent sein mit Spannung, welche nur einfacher Druck ist.

Indessen lässt sich die Gleichung (105), welche die Spannungsänderung des Wasserdampfes bei 1^0 Temperaturdifferenz angibt, recht gut verwenden, um die in frühern Nummern dargelegten theilweise neuen Anschauungen zu bekräftigen und mit ihnen vertrauter zu machen.

Nehmen wir ein Kil. gesättigten Dampf von der Spannung p_1, der Temperatur t und dem Volumen v, expandiren wir es ohne Arbeitsverrichtung (nämlich in's Vacuum) auf das Volumen v_1, so erhalten wir, nach dem bereits oft angeführten, aber leider mit dem Wasserdampf noch nicht ausgeführten Experimente, überhitzten Dampf von der ursprünglichen Temperatur t, aber von

kleinerer Spannung, welche wegen der gleichen Temperatur nach dem einfachen Mariotte'schen Gesetz auf

$$p_1 = \frac{v}{v_1}\, p \tag{106}$$

gesunken sein wird.

Diesen Dampf wollen wir nun wieder auf das anfängliche Volumen v comprimiren. Dabei erhalten wir noch mehr überhitzten Dampf, dessen Spannung p_2 und Temperatur t_2 nach den Poisson-schen Formeln berechnet werden kann, und zwar ergibt sich nach (98)

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa}$$

und nach (93)

$$\frac{T_2}{T} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1}, \text{ also}$$

$$T_2 - T = T\left[\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - 1\right] \tag{107}$$

und mittelst (106)

$$p_2 = \frac{v}{v_1}\, p \,.\, \left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa} = p\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} \tag{108}$$

Durch die Arbeit der Comprimirung wurde eine Temperaturerhöhung um $T_2 - T = t_2 - t$ bewirkt. Entziehen wir diese nun bei ungeändertem Volumen v durch Abkühlung von aussen, so sinkt die Spannung p_2 auf p_3, und zwar ist gemäss der (105)

$$p_2 - p_3 = \frac{47 \cdot 1}{v}\,(t_2 - t).$$

Hieraus folgt unter Benützung von (108)

$$p_3 = p\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - \frac{47 \cdot 1}{v}\,(t_2 - t)$$

und wenn statt $t_2 - t$ der Werth aus (107) gesetzt wird:

$$p_3 = p\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - \frac{47 \cdot 1}{v}\, T\left[\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - 1\right]$$

d. i. wegen (104)

$$p_3 = p\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - p\left[\left(\frac{v_1}{v}\right)^{\varkappa - 1} - 1\right], \text{ also}$$

$$p_3 = p,$$

d. h. wir erhalten, wie es sein muss, wieder unsere anfängliche Spannung p.

Diese kleine Rechnung hat keinen andern Zweck als zu zeigen, dass die hier gewonnenen Anschauungen nirgends auf einen Widerspruch stossen, und sorgfältig erwogen wurden.

16. Die Expansionswirkung.

Fragen wir um die bei der Expansion eines Gases von 1 Kil. Gewicht unter der Voraussetzung verrichtete äussere Arbeit, dass das Gas hierbei seinen Aggregationszustand nicht verlässt, so finden wir aus (90) das Element der Wirkung

$$dW = pdv = -k\mathfrak{C}dT, \text{ mithin}$$

$$W = -k\mathfrak{C}\int_{T}^{T_1} dT$$

$$W = k\mathfrak{C}(T - T_1) = k\mathfrak{C}(t - t_1). \tag{109}$$

Da $\mathfrak{C}(t-t_1)$ die Änderung der in dem angewandten Kilogramm Gas enthaltenen Wärmemenge ist, so ist geradezu die Expansionswirkung mit der abgegebenen Wärmemenge äquivalent.

Nach (96) ist aber:

$$\frac{T_1}{T} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}, \text{ also}$$

$$W = k\mathfrak{C}T\left[1 - \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right].$$

Nach dem G. L. M. Gesetz in der Form (42) ist aber

$$k\mathfrak{C}T = \frac{1}{\varkappa - 1} \cdot \frac{p}{\sigma}, \tag{110}$$

folglich ist die Expansionswirkung per 1 Kil. Gas

$$W = \frac{1}{\varkappa - 1} \cdot \frac{p}{\sigma}\left[1 - \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right]$$

und für das Volumen V vom Gewichte $V\sigma$

$$W = \frac{Vp}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right]. \tag{111}$$

Diese Formel, in welcher statt $\left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$ auch $\left(\frac{V}{V_1}\right)^{\varkappa-1}$ gesetzt werden könnte, ist in Weisbach's Ingen. Mech., 3. Auf., I. S. 819 abgeleitet. (Es steht dort pss_1L_1 statt unserer Bezeichnung pVV_1W.)

Er wendet sie auf die Theorie der Gebläse an, bei denen man es nicht mit der Expansions-, sondern mit der blos im Zeichen verschiedener Compressionsarbeit

$$W = \frac{Vp}{\varkappa - 1}\left[\left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right]$$

zu thun hat, welche jedoch nicht mit der Gebläsearbeit zusammenfällt, sondern nur $\frac{1}{\varkappa}$ mal so gross ist als diese. Die Ausführung dieses Gegenstandes gehört in das Gebiet des Maschinenbaues; hier handelt es sich um die andere Frage:

Wie hat man die Expansionswirkung eines Gases zu berechnen, welches sich bei seiner Expansion selbstthätig theilweise condensirt wie der Wasserdampf, bei dem also die Poisson'schen Formeln nicht anwendbar sind, um die Temperatur und Spannung nach der Expansion zu berechnen?

Es liegt ganz nahe, auf die Vermuthung zu kommen, dass diese Formeln trotzdem brauchbar sind, wenn es sich nur darum handelt, die Expansionswirkung zu berechnen. Es bedarf hiezu nur des folgenden Schlusses:

Würde der Dampf sich bei der Expansion vom Volumen v auf das Volumen v_1 nicht condensiren, so würde er eine Temperatur annehmen, die sich nach (93) bestimmen liesse:

$$T_1 = T\left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1} \tag{112}$$

und er würde hierbei eine Arbeit verrichten, welche per Kil.

$$W = k\mathfrak{C}\,(T - T_1)\ \text{Kilometer} \tag{113}$$

betrüge.

Die schliessliche Spannung wäre nach (98)

$$p_1 = p\left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa} \tag{114}$$

und $\varkappa$ hätte nach (68) so wie für Luft den Werth 1·41.

Die Temperatur t_1 ist aber nicht nur kleiner, als die dem specifischen Volumen v_1 erfahrungsgemäss zukommende Sättigungstemperatur, sondern selbst noch kleiner als die der Spannung p_1 zukommende Sättigungstemperatur; p_1 ist im Vergleich zu t_1 zu gross, es tritt daher ein freiwilliger innerer Umtausch von Arbeit

in Wärme ein, in der Weise, dass einige Molecule zu Wasser zusammentreten und die hiebei entwickelte Moleculararbeit zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Wärme verwendet wird. Für die Arbeitsabgabe nach aussen ist dieser innere Vorgang ohne allen Einfluss, und die Expansionsarbeit wird ebenso durch (113) ausgedrückt wie bei einem permanenten Gas.

Diese naturgemässe Vermuthung findet eben ihre Bestätigung in der Anwendung der daraus gezogenen Folgerungen auf die Theorie der Dampfmaschinen, indem man Resultate erhält, welche die Beobachtungen überraschend gut erklären. Wir setzen daher die Expansionswirkung von 1 Kil. Dampf zufolge (30), (67) und (113)

$$W = 423 \cdot 83 \,.\, 0 \cdot 271\,(t - t_1)$$
$$W = 114 \cdot 9\,(t - t_1). \qquad (115)$$

Hierin bedeutet t die Temperatur des gesättigten oder überhitzten Dampfes, den man expandiren lässt, t_1 die mittelst (112) berechnete ideale Endtemperatur.

Man hat also auch

$$W = 114 \cdot 9\,(T - T_1) = 114 \cdot 9\,T\left[1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1}\right]$$
$$W = 114 \cdot 9\,(273 + t)\left[1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1}\right]. \qquad (116)$$

In dieser Gleichung ist v_1 nicht das specifische Volumen des wirklich nach der Expansion vorhandenen Dampfes, sondern einfach das nach der Expansion dargebotene Volumen; jenes würde man berechnen können, wenn man das Gewicht x des durch die theilweise Condensation entstandenen Wassers kennen würde; es wäre dann das wahre specifische Volumen des schliesslich vorhandenen gesättigten Dampfes sehr nahe $= \frac{v_1}{1 - x}$; dasselbe interessirt uns aber gar nicht wesentlich.

Wird nicht nur 1 Kil. zur Expansion gebracht, sondern ein Dampfgewicht G angewandt, so ist das anfängliche wirkliche Volumen

$$V = Gv,$$

das schliesslich dargebotene Volumen

$$V_1 = Gv_1,$$

mithin

$$\frac{V}{V_1} = \frac{v}{v_1}.$$

Nennen wir das Verhältniss des schliesslich dargebotenen Volumens V_1 zu dem vor der Expansion stattfindenden Volumen V den wahren Expansionsgrad, und bezeichnen wir es mit ε,

$$\frac{V_1}{V} = \varepsilon, \tag{117}$$

so erhalten wir aus (116) die Expansionswirkung per 1 Kil. Dampf:

$$W = 114 \cdot 9\ (273 + t) \left[1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{0 \cdot 41}\right]. \tag{118}$$

Diese Gleichung, welche die Wirkung angibt, welche 1 Kil. Dampf entwickelt, das im anfänglichen Zustande die Temperatur t hatte und sich auf das εfache Volumen ausdehnt, bildet die Grundlage meiner Dampfmaschinentheorie, deren Ausführung sich gar kein erhebliches Hinderniss entgegenstellte, und die demnächst eine geeignete Veröffentlichung finden soll.

17. Die wahre Endtemperatur.

Erwägt man, welches gewaltige Missverständniss der Zernikow-schen Theorie zu Grunde liegt (vergl. §. 12) und welche sonstige Unrichtigkeiten sich mit demselben combiniren als:

$$k = 361 \quad \text{statt } 424$$
$$\mathfrak{C} = 1 \cdot 658 \quad \text{„ } 0 \cdot 271,$$

vergl. (88), so muss es im hohen Grade auffallend erscheinen, dass es Zernikow gelang, trotz dieser Mängel Resultate zu erzielen, die sich ganz gut sehen lassen dürfen, so zwar, dass es vollkommen erklärlich ist, dass er nicht selbst auf seinen Irrthum aufmerksam wurde. Es schien mir wichtig, hiefür eine Erklärung zu finden, denn jeder aufgedeckte Irrthum verbreitet neues Licht. In der That scheinen wir diesem Zernikow'schen Irrthume ein sehr interessantes Licht verdanken zu sollen, wesshalb ich bitte, diesen Vergleich meiner Grundformel mit der Zernikow's nicht unbeachtet zu lassen.

Meine Formel, in der Form, in der die Temperaturen erscheinen, ist die (113)

$$W = k\mathfrak{C}\ (T - T_1),$$

wo T die absolute Anfangs- und T_1 die ideale nach der Poisson-schen Formel berechnete absolute Endtemperatur ist.

Zernikow's Formel hingegen ist

$$W = k\ (1 + n)\ (T - T'), \tag{119}$$

wo T' die wirkliche Endtemperatur, und n der Coëfficient von t in der Regnault'schen Formel ist. (Siehe Zernikow's Broschüre, Seite 101, Zeile 13.)

Er setzt $k = 361$ Kilometer und $n = 0{\cdot}305$ und findet desshalb

$$W = 471\ (T - T') \text{ Kilometer oder} \qquad (120)$$
$$1502\ (T - T') \text{ Fusspfund preussisch.}$$

Wir wissen, dass die richtigeren Werthe sind:

$$k = 423{\cdot}83$$
$$n = \mathfrak{C} = 0{\cdot}271$$

und fänden daher im Geiste Zernikow's

$$W = k\,(1 + \mathfrak{C})\,(T - T') = 538{\cdot}7\,(T - T'). \qquad (121)$$

Der Unterschied zwischen diesem Coëfficienten und dem der Zernikow'schen Formel (120) ist nicht so erheblich, dass desshalb die Formel (120) für die Anwendung unbrauchbar würde.

Ich habe daher nicht ermangelt zu untersuchen, ob die (121) richtig sein kann.

Soll (121) und dessgleichen unsere Formel (113) zu gleicher Zeit Wahrheit sprechen, so muss sein:

$$\mathfrak{C}\,(T - T_1) = (1 + \mathfrak{C})\,(T - T')$$

woraus folgt:

$$T' = \frac{T + \mathfrak{C}\,T_1}{1 + \mathfrak{C}}. \qquad (122)$$

Prüft man diese Formel numerisch, so zeigt sich, dass sie T' zu gross angibt. Wird z. B. wie bei den Cornwaller Wasserhaltungsmaschinen Dampf von 2 Atmosphären Spannung, also von $120{\cdot}6 + 272{\cdot}9 = 393{\cdot}5$ absoluter Temperatur auf das zehnfache Volumen expandirt, so findet man nach (112)

$$T_1 = T\left(\frac{v}{v_1}\right)^{\varkappa - 1} = T\,(0{\cdot}1)^{0{\cdot}41} = 153{\cdot}1$$

und nach (122)

$$T' = 342{\cdot}2, \text{ also } t' = 69{\cdot}3.$$

Den Temperaturen von $120{\cdot}6$ und $69{\cdot}3$ entsprechen aber nach den Tabellen für gesättigten Wasserdampf specifische Gewichte von

$$\sigma = 1{\cdot}117,\ \sigma' = 0{\cdot}19, \text{ also wäre}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma'} < 10. \qquad (123)$$

Wir haben aber schon in Nr. 16 aufmerksam gemacht, dass v_1 nicht das specifische Volumen des Dampfes nach der Expansion ist, wenn v das Volumen von 1 Kil. Dampf vor derselben war, sondern dass wegen der Condensation von x Kil. das specifische Volumen nach der Expansion $= \frac{v_1}{1-x}$ sei.

Hieraus folgt nothwendig

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{v_1}{(1-x)\,v} > \frac{v_1}{v} \tag{124}$$

also in obigem Beispiele

$$\frac{\sigma}{\sigma'} > 10 \text{ in Widerspruch mit (123).}$$

Die wahre Temperatur nach der Expansion muss folglich kleiner sein, als (122) angibt. Hieraus schloss ich, dass der Zernikow'sche Coëfficient 471 in Formel (120) der Wahrheit näher kommt, als der in (121) abgeleitete Coëfficient 538·7 und fand, dass auch jener noch zu gross sei.

Ich versuchte daher statt der (120) die folgende Formel anzunehmen:

$$W = k\,(T - T') = 424\,(T - T'), \tag{125}$$

welche numerisch der Zernikow'schen (120) näher kommt als die (121).

Aus dem Vergleich von (125) mit (113) folgt:

$$\mathfrak{C}\,(T - T_1) = T - T' \tag{126}$$

$$T' = (1 - \mathfrak{C})\,T + \mathfrak{C}\,T_1 = 0{\cdot}729\,T + 0{\cdot}271\,T_1. \tag{127}$$

Aus dieser Gleichung folgt im obigen Beispiele:

$$T' = 286{\cdot}86 + 41{\cdot}49 = 328{\cdot}35, \text{ also}$$

$$t = 55^{\circ}5.$$

Für diese Temperatur gibt Zernikow's Tabelle

$$\sigma' = 0{\cdot}1068, \text{ also nach (124)}$$

$$1 - x = \frac{v_1}{v} \cdot \frac{\sigma'}{\sigma} = 10 \cdot \frac{1068}{11170} = 0{\cdot}956$$

$$x = 0{\cdot}044. \tag{128}$$

Dies ist ein plausibles Resultat; alle ähnlichen numerischen Rechnungen, die ich bis jetzt durchführte, geben ebenfalls plausible Resultate; es ist daher nicht nur aufgeklärt, wie es kommt, dass Dr. Zernikow's Endformeln brauchbar sind, obwohl sie einer

falschen Theorie entsprungen sind, sondern es ist auch der muthmassliche Zusammenhang von T' und T_1 aufgefunden. Derselbe ist zwar möglicher Weise nur zufällig innerhalb gewisser Grenzen durch die Formel (127) näherungsweise dargestellt; aber es ist gar nicht so unwahrscheinlich, dass die (126) ein wirkliches, vielleicht deducirbares Gesetz ausdrückt, wesshalb ich mir erlaube, auf diese einer Prüfung bedürftige Relation (126) aufmerksam zu machen. In derselben ist:

$\mathfrak{C} = 0{\cdot}271$, die Wärmecapacität des Dampfes bei constantem Volumen,

T die von $-272°85$ Cels. an gezählte absolute Temperatur einer Dampfmenge vom Volumen v im Sättigungszustand.

T_1 die absolute Temperatur, welche der Dampf nach Expansion auf das Volumen v_1 gemäss der Poisson'schen Formel (112) annehmen würde, wenn er hiebei die Dampfform vollständig beibehielte und sich nicht theilweise condensiren würde.

T' die absolute Temperatur, welche der Dampf nach der Expansion wirklich besitzt und die in Folge der theilweise eingetretenen Condensation grösser ist als T_1 und abermals einem Sättigungszustande entspricht.

In Worten ausgedrückt heisst die Relation (126) so:

Die Arbeitsmenge

$$Gk\mathfrak{C}(T - T_1) = Gk\mathfrak{C}T\left[1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^{0{\cdot}41}\right],$$

welche eine Dampfmenge G entwickelt, wenn sie sich vom Volumen V auf das Volumen V_1 expandirt, ist (muthmasslich) äquivalent mit der Wärmemenge $G(T - T')$, welche eine Wassermenge von G Kil. abgeben würde, wenn sie sich von der anfänglichen Temperatur T auf die wahre Endtemperatur T' abkühlen würde.

18. Die Hypothese von Clausius.

Aus Anlass einer von Herrn Krönig publicirten Abhandlung: „Grundzüge einer Theorie der Gase", abgedruckt in Pogg. Ann. Band 99, S. 315, hat Prof. Clausius in denselben Annalen Band 100, S. 353 eine die Ansicht Krönig's vervollständigende hypothetische Darlegung der Ursache der Expansivkraft und deren Beziehung zu der uns in Form von Wärme erscheinenden lebendigen Kraft gegeben.

Diese vortreffliche Abhandlung hat sich mit vollstem Rechte so grosser Theilnahme zu erfreuen, dass eine strengere Darlegung der dabei vorkommenden Rechnungen hier um so mehr am Platze sein dürfte, als dieselbe mittelst des unter Nr. 7 aufgefundenen Gesetzes (38) oder (63) einer nicht ganz unbeträchtlichen Erweiterung fähig ist, so zwar, dass sie jetzt den Keim einer künftigen vollständigen dynamischen Theorie der Wärme abzugeben hoffen darf.

Krönig nimmt an, dass die in einem Gefässe eingeschlossenen Gasmolecule nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecule oder gegen eine der Wände stossen, und dass auf diesen sich schnell wiederholenden Stössen die Expansivkraft beruhe.

Clausius theilt diese Ansicht vollkommen, weist jedoch nach, dass die in dieser fortschreitenden Bewegung der Molecule begründete lebendige Kraft K nicht die ganze in dem Gase vorhandene lebendige Kraft der Wärme sei, sondern dass noch andere Bewegungen bestehen müssen, denen ein anderer Theil von lebendiger Kraft entspricht, und dass beide zusammengenommen erst die lebendige Kraft $= H$ geben, welche uns als Wärme erscheint, und die daher, um nicht viele Worte zu gebrauchen, als lebendige Kraft der Wärme bezeichnet werden darf.

Clausius denkt sich nämlich jedes Molecul, auch das der einfachen Gase, aus mehreren Atomen bestehend. Wenn wir die Vorstellung der Molecule im Sinne von Redtenbacher's Dynamidensystem etwas ausmalen wollen, so könnte z. B. ein einfaches Gasmolecul aus 8 in den Ecken eines Sechsflächers stehenden Einzelatomen bestehen, die man wohl als von unveränderlicher regelmässiger Form, gleichsam als Miniaturkrystalle zu betrachten hätte, um für den festen Aggregationszustand die häufig vorhandene Verschiedenheit der Cohäsionskraft nach verschiedenen Richtungen begreifen zu können. Diese Atome könnten in dem Molecul dadurch zu einer Gleichgewichtslage gebracht sein, dass ihre wechselseitige Anziehung mit der Abstossung der dazwischen befindlichen Äthertheilchen unter einander im Gleichgewicht steht. Die Anziehung der Körperatome auf die Ätheratome würde veranlassen, dass sich um das ganze Molecul eine verhältnissmässig grosse Ätheratmosphäre bildet, deren Dichte mit der Entfernung abnimmt, und in einer bestimmten

Entfernung so gering ist, dass der verhältnissmässig ausserordentlich grosse Raum bis zur Atmosphäre des nächsten Moleculs als absolut leer betrachtet werden darf. In solcher Weise würde aus dem Clausius'schen Molecul eine Redtenbacher'sche Dynamide geworden sein.

Die Aggregationsform des Körpers hängt nun wesentlich nur von der mittlern Distanz der Molecule von einander ab, während die Anordnung der Atome in einem Molecul in den verschiedenen Aggregationsformen nicht principiell verschieden ist.

Während nämlich feste Körper das Beispiel einer Gleichgewichtslage dieser Dynamiden oder Molecule darbieten, in welcher die zwischen je zwei Moleculen bestehenden Anziehungs- und Abstossungskräfte sich derart das Gleichgewicht halten, dass eine Entfernung der Molecule mit einem Überwiegen der anziehenden Kräfte, eine Näherung derselben mit einem Überwiegen der abstossenden Kräfte verbunden ist, mithin bei Volumsveränderung in jedem Sinn eine sehr bedeutende innere Arbeit zu überwinden ist, so zeigen die Gase in Anbetracht des Gesetzes über das Nullsein der innern Arbeit ein Verhalten, als ob zwischen ihren Moleculen gar keine Kräfte existirten, woraus folgt, dass die mittlere Entfernung der Gasmolecule weit grösser ist, als die Distanz, auf welche die Molecularkräfte noch merkliche Erscheinungen bewirken können. Diese Molecule stehen aber nicht unthätig in diesen relativ grossen Distanzen, sondern einem jeden derselben kommt eine gewisse fortschreitende Bewegung zu, in Folge welcher es sich so lange geradlinig mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegt, bis es in die Anziehungsatmosphäre eines benachbarten Gasmoleculs oder eines Moleculs der Gefässwand gelangt, wo dann sämmtliche anziehende und abstossende Kräfte zur Wirksamkeit kommen, und die Erscheinung veranlassen, die man als Stoss bezeichnet. Dass bei diesem Stoss die Körperatome selbst in wirkliche Berührung kommen, ist durchaus nicht wahrscheinlich; der Stoss wird wohl nur durch das elastische Mittel, durch die Ätheratmosphäre der Dynamide vermittelt. Nach dem Stoss, dessen Dauer verschwindend klein vorausgesetzt wird, gegen die mittlere Zeit, die verfliesst von einem Stoss bis zum nächsten, kommen die Molecule alsbald wieder aus dem Bereiche ihrer Anziehung und setzen von da an ihren Weg wieder mit constanter Geschwindigkeit fort, weil keine äussere Kraft auf sie verändernd einwirkt

Da die Stösse in der Regel nicht central sein werden, so werden, bemerkt Clausius, die einzelnen Dynamiden auch rotirende Bewegung annehmen, die sich jedoch mannigfach ändern wird und desshalb für die Erscheinung nicht von Einfluss sein dürfte, wenigstens schreibt Redtenbacher einem in künstlicher Weise erregten regelmässigen rotirenden Zustande der Dynamiden die Elektricitätserscheinungen zu. Es wird daher für die reine Betrachtnng der Wärmeerscheinungen gestattet sein, diesen rotirenden Zustand zu ignoriren, und zwar nicht desshalb weil er nicht vorhanden, sondern desshalb weil er durchaus unregelmässig und die ihm entsprechende lebendige Kraft gegen die der fortschreitenden Bewegung zu vernachlässigen sein dürfte [1]).

In Folge der Stösse werden aber auch die Körperatome und die Ätheratome aus ihrer Gleichgewichtslage im Molecul gebracht, und hiedurch in eine Oscillation um diese Gleichgewichtslage versetzt.

Die mittlere Oscillationsgeschwindigkeit dieser Bestandtheile des Moleculs muss so gross gedacht werden, dass die aus dieser vibrirenden Bewegung resultirende lebendige Kraft, Clausius nennt sie die lebendige Kraft der Bewegung oder Bestandtheile, keineswegs zu vernachlässigen ist, sondern einen bestimmten aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft H ausmacht. Es wird sich nämlich ein gewisses Gleichgewicht herstellen zwischen der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleculs und der lebendigen Kraft der vibrirenden Bewegung desselben, ein Gleichgewicht in dem Sinne, dass sich der eine Theil der lebendigen Kraft nicht ohne den andern vermehren kann und das Verhältniss beider zu einander oder eines derselben zur ganzen lebendigen Kraft der Wärme bei jeder Temperatur ein constantes ist.

---

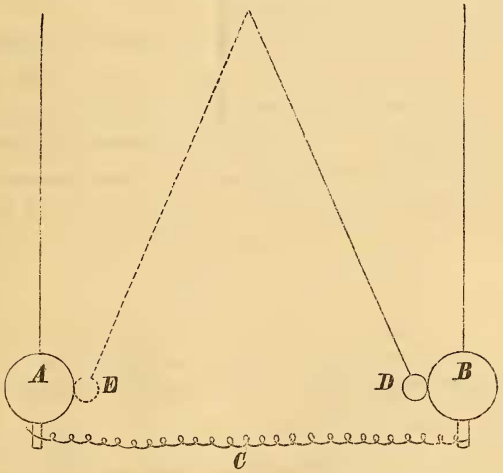
[1]) Um uns hierüber eine sinnliche Vorstellung zu verschaffen, wollen wir das Verhältniss der lebendigen Kraft der rotirenden Bewegung zu jener der fortschreitenden Bewegung bei der Erde bestimmen. Ist der Halbmesser derselben $= r$, ihre Masse M, die Rotationswinkelgeschwindigkeit w, die fortschreitende Geschwindigkeit C, so ist die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung $= \frac{2}{5} Mr^2 \cdot \frac{w^2}{2} = \frac{Mr^2w^2}{5}$ (Masse $= \frac{\text{Gewicht}}{g}$ gesetzt), jene der fortschreitenden Bewegung $= M \cdot \frac{C^2}{2}$, also das Verhältniss jener zu dieser $= \frac{2r^2w^2}{5C^2} = 0{\cdot}4 \left(\frac{rw}{C}\right)^2$.

Nun ist bei der Erde die Umlaufsgeschwindigkeit C, 65·824 mal grösser als die Rotationsgeschwindigkeit rw, folglich jenes Verhältniss $= \frac{0{\cdot}4}{65{\cdot}824^2} = 0{\cdot}00009232$.

Auf diese Vorstellung basirt Clausius zunächst die Ableitung des Ausdruckes für die Expansivkraft der Gase, die wir in der nächsten Nummer in einer zwar weitläufigeren aber strengeren Weise vornehmen werden.

19. Die Expansivkraft der Gase.

Clausius macht bei Ableitung des Ausdruckes für die Expansivkraft Gebrauch von dem Begriffe der „Grösse der Bewegung". Dies ist aber ein fataler, weil überflüssiger Begriff, den Redtenbacher in seinen Werken ganz ausgemerzt hat, und den er auch in der Lehre vom Stoss nicht anwendet. Die Grösse der Bewegung, das Product aus der Masse in die einfache Geschwindigkeit, wird gewöhnlich als Mass der momentanen Kräfte angesehen (Eisenlohr's Physik, 7. Auflage, S. 42). Eine momentane Kraft ist aber ein absurder Begriff, den man in der ganzen Mechanik nicht braucht, absurd in so fern, als eine endliche Kraft, die nur momentan wirkt, nicht eine endliche Geschwindigkeit erzeugen kann. Um für die Krönig'sche Erklärung der Expansivkraft die streng mechanische Basis zu gewinnen, denke man sich folgenden Fundamentalversuch angestellt:



A, *B* seien zwei gleiche, sehr grosse, vollkommen elastische, auf sehr langen Fäden aufgehängte Kugeln, *C* eine auf Stifte wirkende Spiralfeder, welche sich zusammenzuziehen strebt, und solcher Gestalt eine zwischen *A* und *B* bestehende Anziehungskraft reprä-

sentirt; D eine zwischen A und B hin und her pendelnde ebenfalls vollkommen elastische aber gegen A und B sehr kleine Kugel. Die Fäden werden so lang gedacht, dass die Schwerkraft ohne Einfluss auf die Bewegungserscheinung ist.

Es sind die Bedingungen des Beharrungszustandes ausfindig zu machen, nämlich die Bedingungen, unter welchen die mittlere Länge und Spannkraft der Feder unverändert bleibt.

Ein Beharrungszustand ist nur möglich, wenn:

a) die Geschwindigkeit einer jeden Kugel durch jeden Stoss gerade in die gleich grosse entgegengesetzte umgeändert, und wenn

b) die Spannung der Feder gerade so gross ist, dass durch dieselbe die Geschwindigkeit einer der grossen Kugeln, z. B. der B, nach dem Stoss während derselben Zeit allmählich aufgezehrt, und sodann allmählich in die gleich grosse entgegengesetzte Geschwindigkeit zurückgeführt wird, innerhalb welcher Zeit die kleine Kugel den ganzen Weg von B bis A und wieder von A bis B zurücklegen kann, denn nur unter diesen Bedingungen sind bei jedem Stoss vollkommen gleiche Elemente vorhanden, und besteht daher ein periodischer Beharrungszustand, dessen Periodendauer die einer Hin- und Herschwingung der kleinen Kugel ist.

Die beiden Bedingungen a und b sind also analytisch auszudrücken:

Ad *a)* Nach „Redtenbacher's Principien" S. 91 findet man die Geschwindigkeiten W und W_1 einer stossenden Masse M und gestossenen Masse M_1, welche Massen vor dem Stosse beziehungsweise die Geschwindigkeiten V und V_1 hatten, aus den Formeln:

$$W = \frac{MV + M_1(2V - V_1)}{M + M_1}$$

$$W_1 = \frac{M_1 V_1 + M(2V - V_1)}{M + M_1},$$

wobei alle Geschwindigkeiten nach gleicher Richtung gezählt verstanden sind.

Soll $W = -V$ und $W_1 = -V_1$ sein, so folgt aus einer und der andern Gleichung:

$$MV + M_1 V_1 = 0$$

oder

$$MV = -M_1 V_1.$$

Ist also in unserem Falle m die Masse der kleinen Kugel, c der numerische Werth ihrer Geschwindigkeit, M die Masse einer grossen Kugel, C der numerische Werth der Geschwindigkeit derselben unmittelbar vor oder nach einem Stoss, so erhält man als erste Bedingung eines Beharrungszustandes mit Beachtung des Umstandes, dass c und C immer entgegengesetzte Richtung haben:

$$mc = MC. \tag{129}$$

Ad *b)* Ist ferner t die Zeit einer einfachen Schwingung der Masse m, und s der einfache von m zu durchlaufende Weg DE, also

$$s = ct, \tag{130}$$

so muss die mittlere oder constant gedachte Spannkraft P der Feder so gross sein, dass sie im Stande ist, während der Zeit t die Geschwindigkeit C der Masse M auf Null zu reduciren, und während einer weiteren Zeit t dieser Geschwindigkeit wieder von Null auf C zu bringen.

Hiebei ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Dauer des Stosses zwischen A und E gegen die Zeit t vernachlässigt werden darf.

Der Ausdruck einer constanten Kraft P, welche im Stande ist während einer Zeit t die Geschwindigkeit der Masse M um C zu verändern, ist:

$$P = M \cdot \frac{C}{t} \tag{131}$$

wenn man mit Clausius sich dem allgemeinen Gebrauch anschliesst, das Gewicht der Masse M als einfaches Product der Masse in die Accelleration g anzusehen [1]).

Aus den erhaltenen 3 Gleichungen resultirt:

$$P = MC \cdot \frac{c}{ct} = mc \cdot \frac{c}{s}$$

$$P = \frac{mc^2}{s}. \tag{132}$$

---

[1]) Redtenbacher schreibt: $P = 2M \cdot \frac{C}{t}$ und folglich $G = 2Mg$, $M = \frac{G}{2g}$. Diese Schreibweise hat den Vortheil, dass die mathematischen Ausdrücke für die Arbeit einer constanten Kraft: $PS = P \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{C}{t}\right)t^2 = \frac{PCt}{2}$ und für die ihr entsprechende Änderung der lebendigen Kraft MC^2 ohne Hinzufügung eines Coëfficienten einander gleich gesetzt werden können. Denselben Vortheil gewährt aber alsbald auch die ältere und üblichere Schreibweise, sobald man nicht wie Redtenbacher das Product MC^2, sondern mit Clausius, Helmholtz und Andern das halbe Product aus der Masse in das Quadrat der Geschwindigkeit als „lebendige Kraft“ definirt.

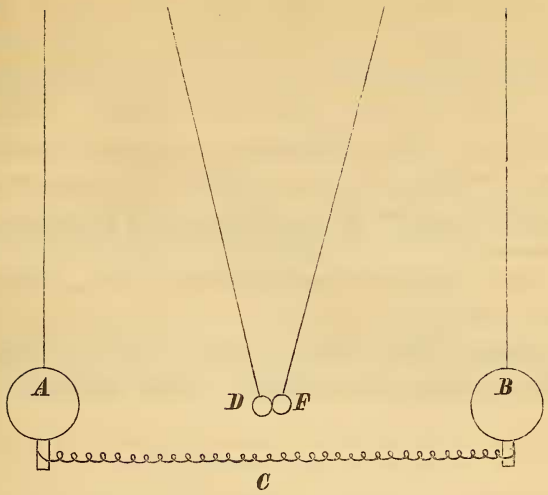
Die für den Beharrungzustand nöthige mittlere Spannkraft der Feder ist also vollkommen unabhängig von der Masse M und hängt blos ab von der lebendigen Kraft $\frac{1}{2} mc^2$ der kleinen Masse m und von deren Weg s. Das gleiche Resultat hätte man freilich viel einfacher, aber gewiss mit weit weniger Einsicht in die Sache erhalten, wenn man die „Grösse der Bewegung" in's Spiel gezogen hätte, so raisonnirend:

Die Wirkung der Masse M auf die Masse m besteht darin, dass M dem m die Geschwindigkeit c entzieht und im entgegengesetzten Sinne wieder mittheilt, oder was dasselbe ist, dass M dem m im letzteren Sinne die Geschwindigkeit $2C$, mithin die Bewegungsgrösse $2Cm$ mittheilt. Diese Mittheilung erfolgt in jeder Secunde $\frac{c}{2s}$ mal, mithin wird in einer Secunde die Bewegungsgrösse $2cm \cdot \frac{c}{2s} = \frac{mc^2}{s}$ mitgetheilt.

Die in einer Secunde ertheilte Bewegungsgrösse ist aber gemäss (131) auch das Mass einer constant wirkenden Kraft, also ist $P = \frac{mc^2}{s}$.

Welcher Ableitung man auch den Vorzug geben mag, der klareren oder der einfacheren, jedenfalls wissen wir jetzt, dass 2 elastische Massen M durch eine dazwischen hin- und herstossende Masse m mit einer Kraft aus einander getrieben werden, welcher durch eine wechselseitige Anziehungskraft, repräsentirt durch die Spannkraft unserer Spirale oder aber durch zwei nach innen gerichtete Kräfte $P = \frac{mc^2}{s}$ derart das Gleichgewicht gehalten werden kann, dass das ganze bewegte Massensystem in einem periodischen Beharrungszustand verbleibt.

Wir sehen ferner ein, dass an dem Beharrungszustande und an der Spannkraft P nichts geändert wird, wenn die Umkehrung der Geschwindigkeit von D nicht durch die Masse B, sondern (wie in der folgenden Figur), durch eine Masse $F=m$ bewerkstelligt wird, welche dieselbe, aber entgegengesetzte Geschwindigkeit c hat, wie die Masse D und dass wir auf gleiche Weise zwischen A und B beliebig viele vollkommen elastische Massen m einschalten können, die sämmtlich gleich grosse Wege s zu machen haben und gleiche aber in abwechselndem Sinne gerichtete Geschwindigkeiten c besitzen.



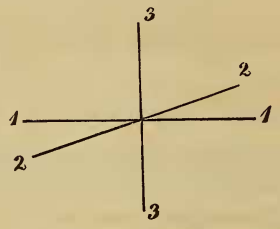
Es könnte zweifelhaft erscheinen, ob es gestattet sei, die Gesetze des Stosses elastischer Körper auf Gasmolecule anzuwenden, denen ausser der fortschreitenden Bewegung auch noch eine „Bewegung der Bestandtheile“ zukommt.

Clausius rechtfertigt dies dadurch, dass man sich vorstellen müsse, dass die verschiedenen Bewegungen sich ausgeglichen haben und die fortschreitende Bewegung durch die Bewegung der Bestandtheile durchschnittlich weder vermehrt noch vermindert wird, so dass letztere durchschnittlich ohne Einfluss auf erstere ist, also die Molecule in Bezug auf fortschreitende Bewegung, abgesehen von den einzelnen Unregelmässigkeiten, den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

Nach dieser Vorausschickung können wir uns nun statt des hypothetisch thatsächlichen durchaus unregelmässigen fortschreitenden Bewegungszustandes der Gasmolecule einen regelmässigen Bewegungszustand substituirt denken, weil das Gas trotz der Unregelmässigkeit der hypothetischen Bewegung dennoch einen unveränderlichen Druck auf die Wände äussert, in welchem absolut keine Schwankung durch die Beobachtung wahrnehmbar ist, also die Erscheinung sich gerade so darstellt, als ob zwischen der Bewegung der Gasmolecule und jener der Molecule der Wand ein Beharrungszustand eingetreten wäre, analog dem zwischen der Bewegung unserer Massen m und M. Die einwärts gerichteten Kräfte P, welche

wir oben durch die Spirale repräsentirten, treten hier als Molecularkräfte auf, hervorgerufen durch Deformirung der Gefässwände, denn indem jedes Molecul der Gefässwand eine periodische Bewegung macht, in welcher es eine mittlere Lage besitzt, die nicht die natürliche ist, welche ihm zukäme, wenn der Gasdruck zu beiden Seiten der Wand gleich wäre, so setzen sich die auf jedes einzelne Wandmolecul wirkenden Molecularkräfte der Nachbartheilchen zu einer einwärts gerichteten Resultirenden zusammen, deren mittlerer Werth eben die ideale constante Kraft P sein muss, die den Beharrungszustand ermöglicht.

Einen idealen regelmässigen Zustand der fortschreitenden Bewegung können wir uns aber in folgender Weise construiren:



Wir denken uns die Masse m und die constante Geschwindigkeit c der fortschreitenden Bewegung eines Moleculs für jedes derselben gleich gross und denken uns je 3 solcher Molecule in 3 auf einander senkrechten Bahnen 11, 22, 33 sich derart ungleichzeitig bewegend, dass sie nie auf einander stossen. Die 3 Wege müssen gleiche Grösse s haben, damit die nach den 3 Richtungen ausgeübte Spannkraft gleich gross ist.

Wir theilen nun das parallelepipedisch gedachte Gefäss vom Querschnitte a, der Höhe b und dem Volumen $V = ab$ in lauter Würfel von der Seitenlänge s, und versetzen in jeden solchen Würfel 3 auf einander senkrecht schwingende, sich nicht störende Gasmolecule, welche an den Mittelpunkten der 6 Würfelflächen angelangt durch die analog schwingenden Nachbarmolecule oder durch die Gefässwand zurückgeworfen werden.

Alle, gegen eine Wandfläche, z. B. gegen a gerichteten Molecule sollen gleichzeitig pulsiren. Die Anzahl derselben ist offenbar $\frac{a}{s^2}$, durch jedes derselben wird im Beharrungszustand einer constanten einwärts gerichteten Kraft

$$P = \frac{mc^2}{s}$$

das Gleichgewicht gehalten, folglich ist der gesammte Druck auf die Fläche a

$$P \cdot \frac{a}{s^2} = \frac{mc^2 a}{s^3},$$

mithin der Druck per Flächeninhalt oder die Expansivkraft:

$$p = \frac{mc^2}{s^3}.$$

Es ist aber s^3 das Volumen eines der Würfel von der Seite s, in welchem sich 3 Molecule befinden, mithin ist die Anzahl aller Molecule

$$n = 3\,\frac{V}{s^3}, \text{ also } \frac{1}{s^3} = \frac{n}{3V}.$$

Dies oben eingesetzt, folgt:

$$p = \frac{mnc^2}{3V}. \tag{133}$$

Das ist der von Clausius in anderer Weise abgeleitete Ausdruck für die Expansivkraft des Gases.

Der Unregelmässigkeit der wirklichen Bewegung ist es zu verdanken, dass die Expansivkraft nicht nur nach irgend 3 auf einander senkrechten Richtungen, sondern nach allen Richtungen gleich gross ist und per Flächeneinheit den Werth p besitzt.

Noch eine Bemerkung erscheint hier am Platze:

Wir haben die Erwärmung bei constantem Volumen immer als Erwärmung ohne Arbeitsverrichtung betrachtet, gegenüber der Erwärmung bei constantem Drucke, bei welchem äussere Arbeit verrichtet wird. Jene Voraussetzung ist aber nicht ganz genau, denn bei Erwärmung unter sogenanntem constanten Volumen wird doch jederzeit jene äussere Arbeit verrichtet, die zur Deformirung des Gefässes in Folge der erhöhten Expansivkraft erforderlich ist.

Wir können jetzt diese Deformirungsarbeit beurtheilen und als verschwindend klein erkennen.

Aus (129) folgt nämlich die Geschwindigkeit eines Wandtheilchens im Augenblicke, wo es zum Stoss gelangt:

$$C = \frac{m}{M}\,c,$$

folglich die lebendige Kraft desselben:

$$\frac{1}{2} MC^2 = \frac{1}{2} M \cdot \frac{m^2}{M^2} c^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{M}\right) m c^2.$$

Es verhält sich mithin die lebendige Kraft eines Theilchens der Gefässwand zur lebendigen Kraft eines einzigen Gasmoleculs, wie sich umgekehrt die Massen verhalten.

Das gleiche Verhältniss muss für die Zunahme der lebendigen Kräfte bei der Erwärmung bestehen.

Hieraus muss man schliessen, dass die Deformirungsarbeit in der That verschwindend ist gegen die Zunahme der lebendigen Kraft in der ganzen Gasmasse selbst.

20. Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung.

Aus dem Ausdruck (133) ergibt sich unmittelbar die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung:

$$K = n \cdot \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} pV. \tag{134}$$

Aus dieser Gleichung entnimmt man am deutlichsten, dass Spannung (p) nicht äquivalent ist mit Arbeit oder lebendiger Kraft, sondern dass nur das Product aus Spannung und Volumen mit einer solchen vergleichbar ist.

Wir können dem Ausdruck (134) mit Hilfe unserer Gleichung (43) noch eine andere Form geben:

Ist nämlich G das Gewicht des Gases vom Volumen V, so ist das specifische Volumen

$$v = \frac{V}{G},$$

also

$$K = \frac{3}{2} \cdot pvG, \tag{135}$$

und da nach (43)

$$pv = \frac{2k}{q} T$$

ist,

$$K = \frac{3}{2} \cdot \frac{2k}{q} \cdot GT$$

$$K = 3kT \cdot \frac{G}{q}. \tag{136}$$

Die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist also dem Gewichte und der absoluten Temperatur direct proportional (Clausius) und steht mit dem Äquivalentgewichte in umgekehrtem Verhältnisse; sie beträgt in jedem Gerhardt'schen Äquivalent irgend eines Gases $3kT$ Kil. Met., äquivalent mit $3T$ Wärmeeinheiten. Die absolute Temperatur ist also ein Mass für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Molecules oder Äquivalentes und zwar ist kT = dem dritten Theil dieser in q Kil. Gas enthaltenen lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung; die Zunahme dieser lebendigen Kraft K beträgt per 1 Äquivalent und per 1 Grad gerade 3 Wärmeeinheiten.

Folgerungen hieraus ergeben sich in der nächsten Nummer. Clausius benützt die (133), um die ideale Geschwindigkeit c zu berechnen, indem er in jener Gleichung die Masse mn des Gasquantums durch $\frac{G}{g}$ ersetzt:

$$3\,pV = \frac{G}{g}\,c^2,$$

woraus

$$c^2 = 3\,g\,.\,\frac{pV}{G}. \tag{137}$$

Wir schreiben statt dessen:

$$c^2 = 3\,g\,.\,pv = 3\,g\,.\,\frac{2k}{q}\,T,$$

woraus sich die Geschwindigkeitshöhe h ergibt:

$$h = \frac{c^2}{2g} = \frac{3k}{q}\,T. \tag{138}$$

Verglichen mit (136) ist

$$K = Gh. \tag{139}$$

Bei 0° Celsius ist $T = \frac{1}{\alpha}$, also

$$h_0 = \frac{3k}{q\alpha}. \tag{140}$$

Werden statt k und α ihre Werthe eingesetzt:

$$k = 423\cdot 83$$
$$\alpha = 0\cdot 003665,$$

so folgt

$$h_0 = \frac{{c_0}^2}{2g} = \frac{346928}{q}, \quad (\log. = 5{\cdot}54024)$$

und

$$g = 9{\cdot}^{m}80896 \text{ gesetzt}$$
$$(\log = 0{\cdot}991623)$$

(141) $$c_0 = \frac{2609}{\sqrt{q}}, \quad (\log. = 3{\cdot}41645).$$

Nach dieser Formel findet man folgende Werthe von c beim Gefrierpunkt:

Gasart	q	c
Atmosphärische Luft	28·9428	485 Meter
Sauerstoff	32	461 „
Stickstoff	28	493 „
Wasserstoff	2	1845 „
Wasserdampf . . .	18	615 „

Diese Werthe von c sind die mittleren Geschwindigkeiten, mit welchen sämmtliche Molecule gleichmässig begabt sein müssen, um in Summe dieselbe lebendige Kraft zu besitzen, welche die Molecule vermöge ihrer fortschreitenden Bewegung mit den wirklichen Geschwindigkeiten bei 0° in Summe enthalten.

Noch ein bemerkenswerthes Resultat ergibt sich durch Vergleichung von (135) und (139)

$$h = \frac{3}{2} pv = \frac{3}{2} \cdot \frac{p}{\sigma} \text{ also}$$

$$pv = \frac{2}{3} h$$

(142)

$$p = \frac{2}{3} h\sigma .$$

Hierin ist p der Druck des Gases per □ Meter, v das Volumen von 1 Kilogramm, σ das Gewicht von 1 Kubikmeter, sämmtlich bei irgend einer Temperatur und Dichte, und h die mittlere Geschwindigkeitshöhe der fortschreitenden Bewegung der Molecule bei diesem Zustande des Gases.

Clausius berechnet endlich auch das Verhältniss der lebendigen Kraft K der fortschreitenden Bewegung zu der ganzen in dem

Gase vorhandenen lebendigen Kraft H, d. h. zu der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft, welche als Wärme erscheint.

Er sagt: bezeichnen wir die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, oder die wahre specifische Wärme mit $\mathfrak{C}$, so ist die Vermehrung der in dem Gasquantum G enthaltenen Wärmemenge bei einer Temperaturerhöhung um dT

$$dH = G\mathfrak{C}dT \text{ Wärmeeinheiten} = kG\mathfrak{C}dT \text{ Kil. Meter},$$

folglich durch Integration

$$H = kG\mathfrak{C}T. \tag{143}$$

Eine Constante braucht nicht hinzugefügt zu werden, da die im Gase vorhandene ganze lebendige Kraft H eben so gut, wie der Bestandtheil $H - K$, nämlich die lebendige Kraft der vibrirenden Bewegung, dem andern Bestandtheil K, mithin gemäss (136) der absoluten Temperatur proportional sein muss.

Vergleichen wir, den weitern Gang der Rechnung von Clausius verlassend, die (143) unmittelbar mit (136), so folgt:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{\mathfrak{C}q}, \tag{144}$$

und da nach (63)

$$q\,\frac{\mathfrak{C}'}{\varkappa}(\varkappa - 1) = q\mathfrak{C}(\varkappa - 1) = 2$$

$$q\mathfrak{C} = \frac{2}{\varkappa - 1} \tag{145}$$

ist, so folgt

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1) \tag{146}$$

für

$$\varkappa = 1{\cdot}41, \quad \frac{K}{H} = 0{\cdot}615.$$

Die Gleichung (146) ist die von Clausius gefundene Relation zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung und der ganzen lebendigen Kraft der Wärme, durch welche das Verhältniss $\frac{K}{H}$ auf das Verhältniss $\varkappa$ der beiden Wärmecapacitäten zurückgeführt ist.

Die Relation (144) aber ist so wie die (145) neu. Wir können auch in (146) statt $\varkappa$ den in (64) aufgefundenen Werth einführen

und so $\frac{K}{H}$ durch die Boedeker'sche Zahl s ausdrücken. Man findet so entweder

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1 \cdot 1628}{s - 1 \cdot 1628}$$

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{1 \cdot 72\ s - 2} \tag{147}$$

oder wegen (17)

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{q\mathfrak{C}' - 2}, \tag{148}$$

was sich auch unmittelbar durch Vergleichung von (144) mit (38) ergeben hätte. Für einfache Gase, so wie für Luft und Wasser ist $s = 4$ also nach (147)

$$\frac{K}{H} = 0 \cdot 605 \text{ wie oben.}$$

Wird nicht s, sondern z eingeführt mittelst (65), so folgt:

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left[\frac{8 + 3z}{4 \cdot 8 + 3z} - 1\right]$$

$$\frac{K}{H} = \frac{4 \cdot 8}{4 \cdot 8 + 3z} = \frac{1}{1 + \frac{5}{8}z}. \tag{149}$$

Für einfache Gase etc. ist

$$z = 1 \text{ also}$$

$$\frac{K}{H} = 0 \cdot 615$$

wie früher.

Es scheint mir wichtig, auf die Übereinstimmung aufmerksam zu machen, die sich zwischen Redtenbacher und Clausius in der Bedeutung des Begriffes „absolute Temperatur“ herausstellt. Nach Redtenbacher's Dynamidensystem, Seite 29, ist es eine von vorne herein aufgestellte Hypothese, dass die absolute Temperatur der mittlern lebendigen Kraft des einzelnen Ätheratoms proportional und von der Dichte des Äthers in den Körpern unabhängig sei, und es ist ferner nach Seite 32 das Product $q\mathfrak{C}$ nichts anderes, als die Anzahl der Ätheratome in einer Dynamide vom Gewichte q, d. i. in einem Äquivalente. Demnach ist die ganze lebendige Kraft der Wärme in einem Äquivalent, sie heisse H', proportional $q\mathfrak{C}T$, mithin T proportional $\frac{H'}{q\mathfrak{C}}$.

Andererseits ist T nach der Clausius'schen Hypothese gemäss unserem Ergebnisse (136) der lebendigen Kraft K' der fortschreitenden Bewegung eines Äquivalentes proportional, nämlich

$$K' = 3\,kT$$

und nach (144) ist auch

$$K' = 3 \cdot \frac{H'}{\mathfrak{G}q}$$

folglich ganz so wie nach Redtenbacher's Hypothese T proportional mit $\frac{H'}{\mathfrak{G}q}$, und zwar $KT = \frac{H'}{\mathfrak{G}q}$.

Obwohl also Redtenbacher die Molecule gar nicht in Bewegung denkt, sondern nur deren Ätherhülle pulsiren lässt, hingegen Clausius die Molecule fortschreiten und deren Bestandtheile, Körper- und Ätheratome gleichzeitig oscilliren lässt, so erhält doch die absolute Temperatur nach beiden Hypothesen genau dieselbe Bedeutung, nämlich einer Zahl, welche proportional $\frac{H'}{\mathfrak{G}q}$ ist; nur der Sinn dieses Quotienten ist in beiden Hypothesen ein anderer. Verfasser schliesst sich vorläufig der Hypothese von Clausius an, indem er gegen Redtenbacher's Dynamidensystem folgende Einwürfe zu machen hat:

1. Ist die Erklärung der Expansivkraft durch Abstossung der Gasmolecule (Seite 49) in Widerspruch mit dem Gesetz von dem Nullsein der inneren Arbeit.

2. Führt Redtenbacher selbst in der Einleitung seines interessanten Werkes, Seite 8, folgende Bemerkung von Poisson an: „Da nach Versuchen von Gay-Lussac eine rasche Vergrösserung oder Verkleinerung eines leeren Raumes weder in dem Raume selbst, noch in der Umgebung eine Änderung der Wärme hervorbringt, während das Gegentheil eintritt, wenn in dem Raume eine geringe Quantität Luft oder Gas enthalten ist, so ist man zu der Folgerung berechtigt, dass die Repulsivkraft nicht in dem leeren Raume zwischen den Moleculen, sondern in den Moleculen selbst ihren Sitz habe."

In der That ist die Gay-Lussac'sche Beobachtung alsogleich erklärt, sobald man die Ursache der Expansivkraft nur in den Stössen der Körpermolecule und nicht in der Abstossung der Ätherhüllen sucht.

3. Habe ich die Meinung, dass die Gefühlsorgane nicht so empfindlich seien, dass sie, so wie die Sehorgane, zur Aufnahme von Ätherschwingungen empfänglich wären; es ist mir wahrscheinlich, dass dazu schon das gröbere Geschütz der bewegten Körperatome erforderlich sei, so wie endlich die noch unempfindlicheren Gehörsorgane nur durch viel langsamer auf einander folgende einseitige und energischere Stösse afficirt werden.

Auch die elektrischen Erscheinungen treten so massiv auf, dass man nicht gerne geneigt sein kann, blos in der rotirenden Bewegung der Ätherhüllen die Erklärung des elektrischen Stromes zu suchen (Dynamidensystem, Seite 24). Es dürften wohl eher die körperlichen Molecule selbst an der hypothetischen Rotation Antheil nehmen.

Mit dieser Meinung steht die Thatsache im vollsten Einklange, dass man zwar mit geringer mechanischer Arbeit Licht erzeugen kann, aber nicht umgekehrt Licht, so wie Wärme und Elektricität, in mechanische Arbeit zu verwandeln vermag.

21. Die lebendige Kraft der vibrirenden Bewegung.

Die Differenz der ganzen lebendigen Kraft der Wärme und der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung gibt die lebendige Kraft der vibrirenden Bewegung, oder der Bewegung der Bestandtheile

$$L = H - K = H\left(1 - \frac{K}{H}\right).$$

Setzt man hier statt $\frac{K}{H}$ die verschiedenen Werthe (144), (146), (147), (148), (149), so erhält man der Reihe nach

$$\begin{aligned}
\frac{L}{H} &= \frac{\mathfrak{C}q - 3}{\mathfrak{C}q} \\
&= \frac{5 - 3\varkappa}{2} \\
&= \frac{1{\cdot}72\ s - 5}{1{\cdot}72\ s - 2} \qquad (150) \\
&= \frac{q\mathfrak{C}' - 5}{q\mathfrak{C}' - 2} \\
&= \frac{5}{8} \cdot \frac{z}{1 + \frac{5}{8} z},
\end{aligned}$$

$$\frac{L}{K} = \frac{\mathfrak{C}q - 3}{3} = \frac{5}{8} z. \qquad (151)$$

Die lebendige Kraft der vibrirenden Bewegung ist also proportional unserer Zahl z, und charakterisirt insbesondere das Verhältniss zwischen L und K, sie ermangelt also nicht aller Bedeutung, sondern hätte vielmehr, der durch (151) gegebenen Bedeutung gemäss, ebenfalls, so wie die Boedeker'sche Zahl s aus anderem Grunde, Anspruch für einen aliquoten Theil der Anzahl der Atome in einem Molecul gehalten zu werden. Ob s oder z oder beide Zahlen eine innere Berechtigung haben, und welche innere Beziehung zwischen ihnen besteht, ist durch die vorliegende Arbeit noch nicht aufgedeckt; die gefundene Beziehung $z = s - 3$ oder $s - 4$, je nachdem $s <$ oder > 7 ist, ist eine rein äusserliche, und vielleicht nicht naturgetreu. Setzt man in (151) statt K seinen Werth (136) so folgt:

$$L = \frac{5}{8} z\, 3\, kT \frac{G}{q}$$

$$L = \frac{15}{8} z\, k \frac{G}{q} T. \tag{152}$$

Die Zunahme von L per 1° Temperatur ist also

$$l = \frac{15}{8} z\, k \frac{G}{q}$$

und wenn $G = q$ Kil. ist

$$l = \frac{15}{8} z\, k = \frac{15}{8} z \text{ W. E.} \tag{153}$$

Die Zunahme der lebendigen Kraft der vibrirenden Bewegung beträgt also für je ein Äquivalent und für je einen Grad $\frac{15}{8} z$ Wärme-Einheiten. (154)

Dem Ausdruck (153) kann man noch eine andere Form geben, wenn man, die (11) benützend, schreibt:

$$\frac{15}{8} z = \frac{15}{8} \cdot z \frac{q}{22{\cdot}381\ \sigma_0} = \frac{1}{11{\cdot}9365} z \cdot \frac{q}{\sigma_0}$$

oder nahe genug:

$$\frac{15}{8} z = \frac{1}{12} z \cdot \left(\frac{q}{\sigma_0}\right) \tag{155}$$

worin $\left(\frac{q}{\sigma_0}\right)$ das Äquivalentvolumen ist, welches eben gemäss der (11) für alle Gase einen gleichen Werth hat.

Fasst man die Resultate (39), (136) und (154) zusammen, so ergibt sich folgender Satz: [Wenn 1 Äquivalent irgend eines Gases unter constantem Druck um 1° C. erwärmt wird, so braucht man:

W. E.

Zur Überwindung der äussern Arbeit 2
Zur Erhöhung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung 3
Zur Erhöhung der lebendigen Kraft der vibrirenden Bewegung . . . . . $\frac{15}{8} z$

Die Summe der beiden letzten Glieder ist $= \mathfrak{C}q$, indem aus (151) folgt, dass

(156) $$\mathfrak{C}q = 3 + \frac{15}{8} z \text{ sei.}$$

Die Summe aller 3 Glieder ist folglich

$$\mathfrak{C}q + 2 \quad \text{d. i. nach (38)} = \mathfrak{C}'q$$

wie es sein muss.

Hiermit ist die Formel (19) erklärt.

Was den Vorgang der Verdampfung und die Vorstellung des Sättigungszustandes als einen dynamischen Gleichgewichtszustand anbelangt, in welchem in jeder Secunde eben so viele Molecule von der Flüssigkeitsoberfläche in den Gasraum geschleudert werden, als beim Zurückprallen von diesem und den Wänden wieder in die Anziehungsatmosphäre der Flüssigkeit gerathen und von derselben fest gehalten werden, so wie bezüglich weiterer Consequenzen und Ausmalungen dieser geistreichen Hypothese, verweise ich auf den Originalaufsatz im 100. Band der Poggendorff's Annalen, indem ich hier nichts zuzusetzen vermag.